PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 14. Mai 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

R. Goldammer, Über die anomale elektrische Dispersion polarer Lösungen. S. 361.

F. Ollendorff, Der Einfluß des Erdwiderstandes auf den Blitz. S. 368.

F. Běhounek und O. Koblic, Von der Unhomogenität der hochaktiven Salze des Radium-Barium-Chlorides. S. 376.

F. Hehlgans, Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle. V. S. 378.

J. Malsch, Über Assoziation in Dipolflüssigkeiten. S. 383.

L. Meyer und A. Büchner, Das Dipolmoment des *n*-Propyläthers. S. 390.

Besprechungen:

M. Planck, Positivismus und reale Außenwelt. S. 391.

F. E. Hoare, A Textbook of Thermodynamics. S. 391.

M. v. Rohr, Zur Geschichte der Zeissischen Werkstätte bis zum Tode Ernst Abbes. S. 392.

W. Wilson, F. R. S. Theoretical Physics, Vol. I. Mechanics and heat. S. 392.

Berichtigung. S. 392.

Tagesereignisse. S. 392.

Personalien. S. 392.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die anomale elektrische Dispersion polarer Lösungen.

Von Rudolf Goldammer.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Untersuchungen der Dielektrizitätskonstante (DK) polarer Substanzen bei sehr kurzen Wellen haben sich als sehr geeignet erwiesen, über innere Reibungsvorgänge Aufschluß zu geben. In einer früheren Veröffentlichung[3]) waren bereits Messungen dieser Art — also Messungen der anomalen elektrischen Dispersion — an *i*-Butylalkohol mitgeteilt worden. Im Laufe der Untersuchung waren einige Probleme aufgetaucht, die die vorliegende Arbeit durch Ausdehnung der Messungen auf mehrere andere Substanzen und längere Wellen (25 und 250 m) lösen sollte. Zur Vermeidung oder wenigstens Verringerung der bei reinen Substanzen auftretenden Assoziationserscheinungen wurden verdünnte Lösungen verwendet. Die theoretischen Grundlagen wurden dem Werk von P. Debye, Polare Molekeln[1]) entnommen.

Meßmethoden.

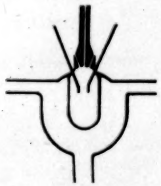
Bei hohen Frequenzen wurde die DK-Messung mit der 2. Drudeschen Methode[2]) ausgeführt, die Beschreibung der Versuchsanordnung befindet sich im wesentlichen in der erwähnten früheren Publikation[3]). Eine kleine Modifikation war nur im Meßsystem III eingetreten, insofern, als die Variation der für die DK-Messung maßgebenden Länge $c \div b$ durch einen Posaunenauszug erreicht wurde, anstatt der in der genannten Mitteilung erwähnten Verschiebung der Brücke b selbst auf dem Paralleldrahtsystem.

Der Flüssigkeitskondensator (Fig. 1) bestand aus einem kleinen Glasgefäß, in das zwei Platinelektroden hineinragten. Die Füllhöhe des Kondensators hatte einen wesentlichen Einfluß auf die Resonanzstellung von b, deshalb fand zur Elimination dieses Fehlers ein Kapillarstopfen Verwendung, der eine konstante Füllhöhe sicherstellte. Der eigentliche Kondensator war in ein anderes Glasgefäß eingeschmolzen, an das Stutzen zur Zu- und Ableitung des zur Heizung und Kühlung des Kondensatorinhalts verwendeten Luftstroms angesetzt waren. Die Temperaturänderung des Luftstroms, der von einem kleinen Kompressor erzeugt wurde, erfolgte durch Durchführung der Luft durch mehrere Kupferschlangen, die sich in einem Temperaturbade von hinreichender Temperaturkonstanz befanden. Die Temperatur des Kondensatorinhalts konnte auf diese Weise bequem von etwa 0° bis 50° C variiert werden. Der beschriebene Aufbau konnte für Wellenlängen zwischen 0,5 und 1,5 m Verwendung finden.

Für die Messungen bei $\lambda = 25$ m wurde eine Resonanzmethode benutzt. Als Sender diente eine Holborn-Gegentaktanordnung. Die Messung erfolgte nach dem bekannten Prinzip, wonach die

Kapazitätsänderung des Flüssigkeitskondensators beim Übergang von der Eichsubstanz zur Lösung mit unbekannter DK durch einen zweiten geeichten Kondensator ausgeglichen wird, um den Kreis in Resonanz zu halten.

Die Messung bei $\lambda = 250$ m wurde gemeinsam mit H. Müller mit dessen Apparatur[6]) ausgeführt; für seine Mithilfe möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.



$^1/_3$ natürl. Größe.
Fig. 1.

Die Messung der Zähigkeiten erfolgte nach der Methode der Durchflußzeiten durch Kapillaren, dafür stand ein heizbares Viskosimeter zur Verfügung.

Die Dichtemessungen wurden mit Flaschenpyknometern, die mit einem Thermometer versehen waren, ausgeführt; der Fehler der Dichten konnte unter 1 Promille gehalten werden.

Die DK-Bestimmung mußte sehr sorgfältig durchgeführt werden, da bei den geringen Konzentrationen, die z. T. Verwendung fanden, die DK-Unterschiede gering waren. Die Ablesegenauigkeit betrug für die DK-Messung der 2. Drudeschen Methode 0,1 mm der Skala, wobei dann die halben Zehntel noch gut geschätzt werden konnten. Die Schwankung von 0,1 mm bedeutete ± 8 Einheiten der dritten Dezimale der DK, also bei einer mittleren DK von 2,400 beträgt der Fehler 3,3 Promille. Dieser Fehler wurde jedoch durch Mittelbildung stets unterschritten. Die Ablesegenauigkeiten der beiden anderen Apparaturen bewegten sich ungefähr in denselben Grenzen. Infolge der Umrechnung auf die Molekularpolarisation (MP), die im Sinne der Debyeschen[1]) Theorie für die Beschreibung dielektrischer Vorgänge besser geeignet ist, als etwa die DK, erhöhte sich der Fehler bei den gebräuchlichen Konzentrationen und DK-Werten auf 1,7 bis 2 Promille. Der Meßfehler, der im wesentlichen von der Schwankung der Wellenlänge des Senders abhing, wurde stets unterhalb des Ablesefehlers gehalten. Bei allen Messungen liegt deshalb der mittlere Fehler der Einzelmessung innerhalb der durch die Ablesegenauigkeit gegebenen Grenzen. Als Beispiel seien die Werte der gemessenen DK aus einer Konzentration von 6 Volumenprozent *n*-Butylalkohol in Paraffinöl bei einer Wellenlänge von 0,72 m und 25° C betrachtet:

Gemessene DK-Werte 2,300 2,302 2,302 2,305,
Arithmet. Mittel 2,3023,
Mittlerer Fehler der Einzelmessung

$$\sqrt{\frac{1278}{3}} = 20{,}8 \cdot 10^{-4} \sim 1\,{}^0/_{00}.$$

Da bei den Messungen auch anomale Absorption auftrat, wurde festgestellt, daß ein Einfluß dieses Effektes auf die DK-Messung, der nicht ohne weiteres ausgeschlossen war, nicht in Erscheinung trat. Das ist darauf zurückzuführen, daß durch die Verwendung verdünnter Lösungen dieser Effekt weniger deutlich ist; im Gegensatz zu Messungen an reinen Substanzen, z. B. denen Mizushimas[5]), bei denen ein Einfluß der anomalen Absorption auf die DK bemerkbar ist.

Aus den gemessenen Werten der DK der polaren Lösungen wurden nun mit Hilfe der bekannten Debyeschen Mischungsformeln die Werte der MP des gelösten Stoffes berechnet. Diese Formeln verlangen aber die Kenntnis des Molekulargewichts des Lösungsmittels. Infolge der Verwendung von Paraffinöl als Lösungsmittel in der Mehrzahl der Fälle, das kein definiertes Molekulargewicht aufweist, wurde deshalb mit Hilfe einer kurzen Umrechnung das Ziel erreicht.

Sind a_1 und a_2 die Komponenten der Polarisierbarkeit der Lösung, n_1 und n_2 die Zahlen der entsprechenden Moleküle im cm³ der Lösung, so ist

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} = \frac{4\pi}{3}(n_1 a_1 + n_2 a_2). \qquad (1)$$

Nach einigen Umrechnungen ergibt sich schließlich für die Polarisierbarkeit des gelösten Stoffes

$$a_2 = \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \frac{V_1^0}{V_{12}} \cdot \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\right] \frac{M_2 V_{12}}{\frac{4\pi}{3} N g_2}, \qquad (2)$$

woraus sich dann die MP des gelösten Stoffes $P_2 = \frac{4\pi}{3} N a_2$ und das Dipolmoment $\mu^2 = (a_{2\text{elektr}} - a_{2\text{opt}}) \cdot 3kT$ berechnen läßt, wenn ε_{12} die DK der Lösung, ε_1 die DK des Lösungsmittels, V_1^0 das Volumen des Lösungsmittels allein, V_{12} des Gesamtvolumen der Lösung, M_2 das Molekulargewicht der gelösten Substanz, g_2 das Gewicht der gelösten Substanz, N die Loschmidtsche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur darstellen.

Ergebnisse.

a) Messungen an unpolaren Substanzen.

Im Interesse der Vollständigkeit ließ es sich im folgenden nicht vermeiden, aus der schon er-

wähnten früheren Veröffentlichung einige Resultate zu wiederholen. Um den Nachweis des einwandfreien Arbeitens der Apparatur zu erbringen, wurde zunächst der Temperaturgang der unpolaren Eichsubstanzen genauer untersucht, wobei keine anomale Dispersion auftreten sollte. Wie zu erwarten war, zeigten diese Stoffe mit steigender Temperatur eine geringe Abnahme der DK, als Beispiele seien Paraffinöl und CCl_4 gewählt

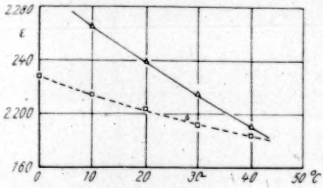


Fig. 2.
□- - -□ Paraffinöl.
△——△ Tetrachlorkohlenstoff.

(Fig. 2). Die Verkleinerung der DK mit wachsender Temperatur ist bekanntlich auf die Dichteverkleinerung der Substanz zurückzuführen.

b) Messungen an polaren Substanzen.

Zur Darstellung des Effektes der anomalen Dispersion mußten geeignete unpolare Lösungsmittel zur Verfügung stehen, die in der Hauptsache eine hohe Viskosität aufweisen sollten. Da Frequenzen bis zu etwa $5 \cdot 10^8$ Hz mit dem Barkhausen-Kurz-Sender erzeugbar waren, mußten also, wie man durch eine Abschätzung errechnen kann, im Variationsbereich der Temperatur Zähigkeiten von einigen Einheiten (*CGS*) verlangt werden. Das Bestreben, chemisch möglichst definierte, einheitlich gebaute Flüssigkeiten als Lösungsmittel zu verwenden, wie sie etwa die höheren Homologen des Methans darstellen, mußte wegen der hohen Kosten dieser Stoffe aufgegeben werden, so daß zum Paraffinöl als Lösungsmittel gegriffen werden mußte. Infolge der Uneinheitlichkeit dieser Substanz machte sich die schon oben angeführte besondere Berechnungsweise der MP notwendig, die vom Molekulargewicht des Lösungsmittels unabhängig ist.

Die Auswahl der polaren Substanzen, deren Lösungen eine anomale Dispersion zeigten, bereitete ebenfalls einige Schwierigkeiten. Durch Verwendung von Molekeln mit großen Dimensionen sollte man jedoch den Effekt leicht erreichen können. In paraffinischen Lösungen zeigte jedoch eine große Reihe der im Rahmen der Arbeit untersuchten Substanzen mit Molekeln großer Ausdehnung (Chlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol, α-Bromnaphthalin, 9-Bromanthrazen, Zetylalkohol, Palmitinsäurezetylester, Palmitinsäure, Benzophenon, Kampfer, Amylazetat) keine anomale Dispersion. Die zur Messung verwendeten Stoffe waren die reinst erhältlichen von Kahlbaum bis auf das 9-Bromanthrazen, das vom Verfasser selbst hergestellt wurde, den Zetylalkohol und den Palmitinsäurezetylester.

Chlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol, α-Bromnaphthalin und 9-Bromanthrazen lösten sich zwar gut in Paraffinöl, zeigten aber im Verlauf der MP die sogenannte normale Temperaturdispersion, die bei polaren Molekeln außer auf die Dichteverkleinerung der Lösung noch auf die erschwerte Einstellung der elektrischen Momente in die Feldrichtung infolge der verstärkten Brownschen Bewegung zurückzuführen ist. Daher konnte auch das Dipolmoment, dessen Übereinstimmung mit bekannten Werten ein guter Nachweis für die noch nicht eingetretene anomale Dispersion war, aus den DK-Werten in der richtigen Größenordnung berechnet werden. Zetylalkohol, Palmitinsäure und Palmitinsäurezetylester waren in Paraffinöl außerordentlich schlecht löslich, die DK-Unterschiede der erreichbaren Konzentrationen gegen das Lösungsmittel lagen innerhalb des Meßfehlers. Ging man zur Erreichung größerer Konzentrationen zu höheren Temperaturen über, so verlor das Paraffinöl zu schnell an Zähigkeit, um eine anomale Dispersion zu ermöglichen, wenigsten im Bereich der zur Verfügung stehenden Wellenlängen. Benzophenon, Kampfer und Amylazetat waren im Paraffinöl gut löslich, zeigten aber trotz der infolge der großen Molekülldimensionen zu erwartenden Reibungskräfte von der geeigneten Größenordnung den gewünschten Effekt nicht. In einigen Fällen könnte man eine Erklärung zu geben versuchen, durch eine mögliche Drehbarkeit relativ lockerer Atomgruppen, die sich leicht im Feld einstellen, während der schwere Rest der Molekel an der Orientierung im wesentlichen nicht teilnimmt. Die drei zuletzt genannten Stoffe wurden auch in benzolischer Lösung untersucht. Die richtigen Größen der Dipolmomente ließen ebenfalls auf das Vorhandensein des normalen Temperatureffekts bei diesen Substanzen schließen, z. B. ergab sich das Moment von Amylazetat zu 1,8 in guter Übereinstimmung mit dem Werte von H. Müller und H. Sack[6]). Es schien sich schon hier zu zeigen, daß die in Frage kommenden Reibungskräfte nur durch sehr komplizierte Annahmen beschrieben werden konnten.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Substanzen ließ sich der Effekt der anomalen Dispersion bei Berücksichtigung der von vornherein gegebenen Versuchsbedingungen (λ, T) beim *i*-Butylalkohol, *n*-Butylalkohol und *i*-Amylalkohol darstellen, die dann auch zur Messung herangezogen wurden, obwohl die bisher fast unge-

klärten Assoziationserscheinungen der höheren Alkohole Schwierigkeiten in Aussicht stellten.

Zunächst sind hier die bereits früher veröffentlichten[3]) Messungen am *i*-Butylalkohol anzuführen. Mit drei Konzentrationen von 9, 13 und 18 Volumprozent wurde die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit festgestellt.

Besonders eingehend wurde der *n*-Butylalkohol untersucht. Von dieser Substanz liegt zunächst eine Meßreihe von drei Konzentrationen vor, und zwar von 6, 10 und 18 Volumenprozent, die bei einer Wellenlänge von 0,72 m ausgeführt wurde (Fig. 3). Eine weitere Meßreihe bei der gleichen Wellenlänge sollte den Einfluß eines wesentlich weniger zähen Lösungsmittels als

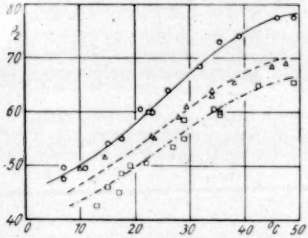


Fig. 3.

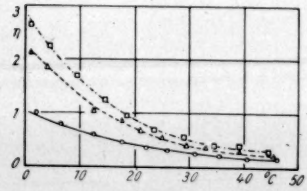


Fig. 4.

□- - -□ 6 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl.
△- - -△ 10 „ „ „ „
○——○ 18 „ „ „ „

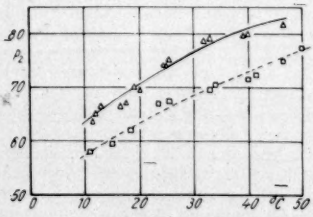


Fig. 5.

□- - -□ 8 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl-Benzol (17 Proz.).
△——△ 12,5 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl-Benzol (19 Proz.).

Paraffinöl klarlegen. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen aus Benzol und Paraffinöl hergestellt. Aus der Fig. 5 ist zu ersehen, daß trotz

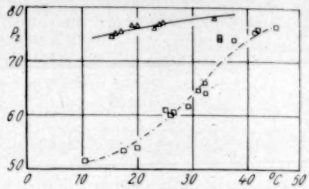


Fig. 6.

□- - -□ 17 Proz. *i*-Amylalkohol in Paraffinöl.
△——△ 17 Proz. *i*-Amylalkohol in Paraffinöl-Benzol (40 Proz.).

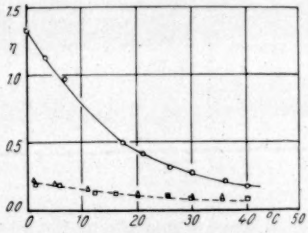


Fig. 7.

○——○ 17 Proz. *i*-Amylalkohol in Paraffinöl.
□- - -□ 8 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl-Benzol (17 Proz.).
△- - -△ 12,5 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl-Benzol (19 Proz.).

der Verringerung der Zähigkeit auf ein Zehntel gegenüber Paraffinöl-*n*-Butylalkoholgemischen noch immer eine Kurvenform auftritt, die durch anomale Dispersion bedingt sein kann. Hierzu wurden auch Untersuchungen an *i*-Amylalkohol ausgeführt. Die gleiche Volumenkonzentration wurde einmal mit Paraffinöl, dann mit einem Paraffinöl-Benzolgemisch von einer Zähigkeit, die unwesentlich größer als die des Benzols war, hergestellt. Die Fig. 6*) zeigt, daß von einer anomalen Dispersion bei der wenig zähen Konzentration kaum noch eine Andeutung vorhanden ist.

Daraufhin wurden Messungen an benzolischen Lösungen vorgenommen, bei denen infolge der auf ein Hundertstel gegenüber paraffinischen Lösungen verringerten Zähigkeit jeder anomale Dispersionseffekt bei der benutzten Wellenlänge von 0,72 m ausgeschlossen sein sollte. Da die MP-Werte eine etwas große Streuung haben, läßt sich ein genauer Schluß nicht ziehen, obwohl sicher ein anomaler Abfall der MP nicht zu sehen

*) Fig. 4 und 7 sind Zähigkeitskurven, die zum Vergleich angegeben sind.

ist (Fig. 8), wie er z. B. bei Fig. 3 vorhanden ist.

Um eine völlige Klärung herbeizuführen, wurden dann Untersuchungen an CCl_4-Lösungen

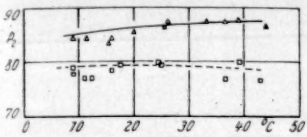


Fig. 8.

□---□ 5,8 Molproz. *n*-Butylalkohol in Benzol.
△——△ 11,9 „ „ „ „

vorgenommen, bei denen die DK-Messung besonders genau ausgeführt wurde, da sich merkwürdigerweise ergab, daß der Verlauf der MP bei den einzelnen Konzentrationen auf eine anomale Dispersion hinzuweisen schien (Fig. 9). Da das jedoch infolge der ganz geringen Zähigkeit, die wenig verschieden von der des Lösungsmittels war, völlig ausgeschlossen sein mußte, wurde zur Kontrolle mit der oben erwähnten Apparatur bei einer Wellenlänge von 250 m [6]), bei der natürlich eine anomale Dispersion nicht mehr in Frage kam, die Konzentration von 4 Molprozent bei 25° und 35° C gemessen, die innerhalb des Meßfehlers die gleichen Werte wie bei 0,72 m Wellenlänge ergab. Auf Grund dieses Befundes konnte also als gesichert angesehen werden, daß ein scheinbar anomaler Abfall der MP bei Lösungen, deren Zähigkeit jede Möglichkeit einer anomalen Dispersion ausschloß, durch assoziative Einflüsse vorgetäuscht werden konnte*).

Schließlich machte es sich notwendig, für den *n*-Butylalkohol durch Nachweis der Frequenzabhängigkeit der MP der paraffinischen Lösungen den Beweis zu erbringen, daß es sich beim Verlauf der Kurven in Fig. 9 wirklich um anomale Dispersion handelte, wie dies auch beim *i*-Butylalkohol durchgeführt worden war. Zu diesem Zwecke wurden zwei Konzentrationen von 6 und 10 Volumenprozent bei drei Temperaturen (15, 25 und 35° C) und vier Wellenlängen von 0,72, 1,12, 25 und 250 m untersucht. Die Resultate sind in Fig. 10 und 11 niedergelegt. Es zeigt sich, daß eine anomale Dispersion auftritt, die zwar nicht bis zum völligen Verschwinden des Orientierungsanteils der MP gelangt, aber immerhin den Charakter eines anomalen Abfalls der MP

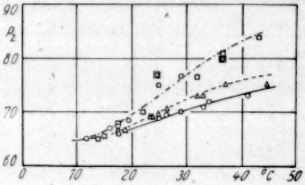


Fig. 9.

□---□ 4 Molproz. *n*-Butylalkohol in CCl_4.
△---△ 7 „ „ „ „
○——○ 13 „ „ „ „

hat. Die Werte der MP der 250 m-Messung wurden durch Interpolation aus einer Meßreihe von vier Konzentrationen gewonnen (Tab. I).

Auf eingehende Messungen der anomalen Absorption wurde besonderer Wert nicht gelegt. Es ließ sich immer zeigen, daß mit dem Auftreten der anomalen Dispersion auch eine anomale Absorption verknüpft war. In der folgenden Tab. II sind die Absorptionskoeffizienten hinter den Meßpunkten aufgeführt.

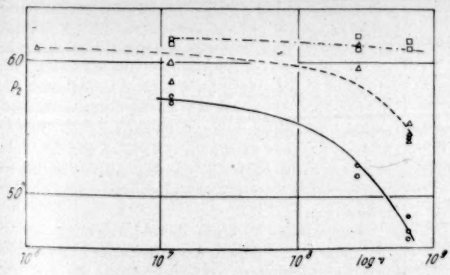


Fig. 10.

○——○ 6 Proz. *n*-Butylalkohol in Paraffinöl bei 15° C.
△---△ 6 „ „ „ „ „ 25° „
□---□ 6 „ „ „ „ „ 35° „

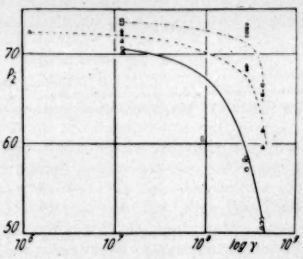


Fig. 11.

○——○ 10 Proz. *n*-Butylalk. in Paraff. bei 15° C.
△---△ 10 „ „ „ „ „ 25 Proz.
□---□ 10 „ „ „ „ „ 35 „

*) Vgl. auch z. B. E. Bretscher, Physik. Zeitschr. **32**, 765, 1931.

Tabelle I.

n-Butylalkohol in Paraffinöl.

$\lambda = 250$ m. $t = 25^0$ C.

Vol. Proz.	ε_{12}	$1/n_2$	P_2
3,5	2,263	10,28	54,9
6,8	2,365	5,28	63,0
9,9	2,563	3,32	72,1
11,6	2,695	2,81	77,2

Tabelle II.

18 Proz. *i*-Butylalkohol in Paraffinöl.

t^0 C	ε_{12}	$1/n_2$	P_2	Proz. Abs.
0,0	2,417	1,95	40,9	61
14,5	2,423	1,97	43,4	64
17,5	2,454	1,98	46,2	71
25,0	2,513	1,98	51,5	64
34,0	2,644	2,00	62,5	50
54,0	2,665	2,03	60,0	0

Sie zeigen den erwarteten Gang der Absorption, sie geht von Null über ein Maximum wieder nach kleineren Werten. Daß dies keine in der Apparatur begründete Erscheinung ist, läßt sich an den Galvanometerausschlägen bei Paraffinmessungen erkennen (Tab. III). Da die Tab. III aus verschiedenen Meßreihen zusammengestellt ist, sind natürlich die Absolutwerte der Galvanometerausschläge für die einzelnen Temperaturen nicht gleich.

Tabelle III.

Resonanzausschlag t^0 C	C_2H_6	Paraffinöl
0	724	731
11	724	722
25	750	740
27	724	717
33	751	746

Diskussion der Resultate.

Auf Grund des experimentellen Befundes konnte nun eine vergleichende Betrachtung mit den theoretischen Ergebnissen angestellt werden.

Stellt man zunächst mit dem MP- und Zähigkeitskurven eine rein qualitative Betrachtung an, so läßt sich sagen, daß die erwarteten Effekte durchaus auftraten, daß also eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Theorie zu erwartenden Verlauf erzielt werden konnte, wie auch schon aus den früher veröffentlichten Ergebnissen hervorgeht.

Der quantitative *) Vergleich der Resultate mit der Theorie ließ dagegen keine ganz gute Übereinstimmung erkennen. Debye führt zur Charakterisierung der anomalen Dispersion eine Relaxationszeit $\tau = \frac{\zeta}{2kT}$ ein, wobei ζ die Reibung des sich im Felde drehenden Dipolmoleküls mißt. In erster Näherung wird für ζ der Wert $8\pi\eta a^3$ (η „makroskopische" Reibung, Viskosität) eingesetzt. Versucht man nun die Reibungskraft wirklich durch $8\pi\eta a^3$ zu realisieren, so treten Abweichungen zwischen Theorie und experimentellem Befund auf. Es erscheint unmöglich, bei einer theoretischen Berechnung der DK die gemessene Zähigkeit für die Auswertung der Relaxationszeit zu verwenden. Tut man es dennoch, so zeigt sich, daß bei Annahme eines vernünftigen Molekülradius von 2,3 Å die gemessenen DK-Werte durch eine solche Rechnung nur angenähert werden können (Tab. IV, $\varepsilon_{\text{ber. I}}$). Eine Konzentration von 10 Volumenprozent *n*-Butylalkohol in Paraffinöl, Wellenlänge 0,72 m, liefere einige Werte:

Tabelle IV.

t^0 C	$\varepsilon_{\text{beob.}}$	$\varepsilon_{\text{ber. I}}$	$\varepsilon_{\text{ber II}}$
15,5	4,9	3,6	4,9
24,5	6,8	4,2	6,9
34,5	8,5	7,1	8,6

Eine bessere Übereinstimmung läßt sich dann erreichen, wenn man zu wesentlich kleineren Zähigkeiten übergeht; und zwar macht sich eine Verkleinerung auf $^1/_{15}$ der gemessenen Werte nötig, um eine gute Angleichung zu erzielen (Tab. IV, $\varepsilon_{\text{ber. II}}$). Besonders stark machte sich diese Diskrepanz bei Messungen (orientierenden Charakters) an Vaselin-Bromnaphtalin-Gemischen bemerkbar. Die hierbei gemessene Zähigkeit war etwa tausendmal größer, als es einem nach dem Dispersionsverlauf annehmbaren Molekülradius entsprochen hätte. Bei diesen Lösungen war aber schon optisch (bei niedrigen Temperaturen Trübungen) festzustellen, daß infolge der Uneinheitlichkeit des Lösungsmittels Agglomerate auftraten, in deren Zwischenräumen die relativ kleinen polaren Molekeln sich noch gut im Feld richteten, während die Lösung äußerlich schon beinahe den festen Aggregatzustand erreicht zu haben schien.

Eine andere Ursache der Abweichungen sind die stets vorhandenen Assoziationserscheinungen bei den Alkoholen. Wie schon bei der Besprechung des Zahlenmaterials erwähnt wurde, konnte durch rein assoziative Einflüsse ein anomaler Gang der MP vorgetäuscht werden. Durch die Verwendung der Temperatur als Variable bei den Untersuchungen traten natürlich diese Effekte besonders deutlich hervor. Berechnet man aus

*) Wegen den benutzten Formeln wird auf [1] S. 95 ff. verwiesen, insbes. Formel (69).

den Resultaten das Produkt ηa^3, wie das z. B. für zwei Konzentrationen in Tab. V geschehen ist, so erkennt man, daß eine direkte Proportionalität der ηa^3-Werte mit der Zähigkeit nicht vorhanden ist. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß Assoziationen zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes auftreten. Die Tabelle zeigt ebenfalls die oben erörterte Tatsache, daß die errechneten ηa^3 viel zu klein sind, daß also die gemessenen Zähigkeiten den Dispersionsverlauf nicht wiedergeben können.

Tabelle V.

$\eta a^3 \cdot 10^{-24}$

6 Volumenprozent	15	22	25	29	35° C
Wellenlänge 0,72 m	0,525	0,463	0,363	0,358	
Wellenlänge 1,12 m	0,531		0,379		0,386

10 Volumenprozent	15	23	25	35° C
Wellenlänge 0,72 m	0,518	0,446	0,341	0,274
Wellenlänge 1,12 m	0,591		0,278	

Trotz der Anwendung verdünnter Lösungen war also der Assoziationsverlauf der benutzten höheren Alkohole noch sehr verwickelt. Ein Vergleich mit anderen Messungen an den gleichen Substanzen, z. B. mit denen von S. Mizushima[5]), zeigt im Gegensatz zu den vorliegenden Untersuchungen an Lösungen, daß seine guten Resultate mit reinen Substanzen weit weniger durch Assoziationserscheinungen kompliziert scheinen. Eine Ausnahme machte bei den Messungen Mizushimas das Glyzerin. Er fand unter Verwendung der (nach den Erfordernissen der Theorie zu großen) gemessenen Zähigkeiten nur viel zu kleine Molekülhalbmesser und erklärte die Abweichung durch den sehr verwickelten Aufbau dieser Substanz.

Im allgemeinen haben die Resultate erwiesen, daß zur Darstellung des Effekts der anomalen Dispersion die höheren Alkohole nicht ganz geeignet zu sein scheinen; trotz zahlreicher Versuche in dieser Richtung gelang es im Rahmen der Arbeit nicht, Substanzen mit weniger komplizierter Assoziation aufzufinden. Messungen an einer vielleicht geeigneteren Substanz sind von J. W. Williams[7]) ausgeführt worden. Er untersuchte Lösungen von Nitrobenzol in einem „mineral oil" hoher Zähigkeit (bis zu 25 *CGS*-Einheiten) bei mehreren Wellenlängen und konnte eine beginnende anomale Dispersion feststellen. Seine Ergebnisse, besonders die sehr hypothetische Extrapolation nach hohen Frequenzen dürften aber eine genauere Nachprüfung nötig machen, die dem Verfasser bisher nicht möglich war, da das von Williams verwendete Lösungsmittel nicht in der erforderlichen Reinheit erhältlich war.

Zusammenfassung.

Diese Untersuchung bestand in einer messenden Verfolgung der anomalen Dispersion der MP des *n*-Butyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylalkohols in verdünnten Lösungen im Sinne der Debyeschen Theorie. Mit Hilfe der 2. Drudeschen Methode wurden diese Substanzen bei Wellenlängen von 0,5 bis 1,4 m, unter Anwendung von Resonanzmethoden bei $\lambda = 25$ m und $\lambda = 250$ m gemessen. Es hat sich gezeigt, daß Untersuchungen mit kurzen Wellen Aufschluß über den Verlauf der molekularen Reibungs- und der Assoziationserscheinungen geben können. Unter Zuhilfenahme einiger durch die Theorie gelieferter Gleichungen wurde sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen vorgenommen. Im ganzen läßt sich sagen, daß eine gute qualitative Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie erreicht wurde, während die quantitativen Beziehungen nur mit besonderen Annahmen befriedigend dargestellt werden konnten, was im wesentlichen auf die ziemlich verwickelten Assoziationseinflüsse und die Unsicherheit unserer Kenntnis der inneren Reibungsvorgänge der verwendeten Alkohole zurückzuführen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Förderung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso möchte ich Herrn Dr. H. Sack für die von ihm stets erhaltenen wertvollen Ratschläge bestens danken.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig, 1929.
2) P. Drude, Wiedem. Ann. **61**, 466, 1897.
3) R. Goldammer und H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 224, 1930.
4) W. Heim, Zeitschr. Hochfrequenztechn. **30**, 160, 1927.
5) S. Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Research of Tokyo No. 79, 1927; Scient. Pap. Inst. phys. chem. Research of Tokyo No. 166, 1928.
6) H. Müller und H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 815, 1930.
7) J. W. Williams and J. H. L. Johnstone, Phys. Rev. (2), **34**, 1483, 1929; Nr. 11.

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, März 1932.

(Eingegangen 1. März 1932.)

Der Einfluß des Erdwiderstandes auf den Blitz.

Von Franz Ollendorff.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Inhalt:

1. Ziel der Arbeit. — 2. Das Feld einer radialen Flächenströmung. — 3. Integraldarstellung eines Dipoles. — 4. Befriedigung der Randbedingungen an der Erde. — 5. Die zeitliche Entwicklung des Erdpotentiales. — 6. Überschlagskennlinie des Blitzes. — 7. Die Instabilität der Blitzbahn. — 8. Einschlagskennlinie und Verzweigungszahl. — 9. Zusammenfassung.

1. Ziel der Arbeit.

Ein vorwachsender Funkenkanal stellt im Maxwellschen Sinne einen ungeschlossenen Konvektionsstrom dar. Die Feldgleichungen fordern deshalb seine Ergänzung durch einen Verschiebungsstrom, der sich durch das Dielektrikum zu den Elektroden zurückschließt[1]). Dabei werden auch in den Elektrodenteilen, die an der Leitung des primären Funkenstromes unbeteiligt sind, Stromlinien influenziert werden. Wenn nun die Elektroden eine geringe Leitfähigkeit besitzen oder der Verschiebungsstrom sehr große Beträge erreicht, entstehen als Folge der influenzierten Elektrodenströme Spannungsabfälle in den Elektroden, die das gesamte Feld des Entladungsraumes verzerren und damit auch das Wachstum des Funkenkanales rückwärts beeinflussen. Diese Verhältnisse treten besonders ausgeprägt beim natürlichen Blitz in Erscheinung, weil hierbei die vom Blitzstrahl abzweigenden Verschiebungslinien Teile des Erdreiches mit seiner niedrigen Leitfähigkeit zu durchsetzen haben. Infolge der enormen Blitzstromstärke entstehen dabei schon weit vor dem Einschlag gewaltige Potentialdifferenzen längs der Erdoberfläche. Wir wollen im folgenden versuchen, diesen Effekt quantitativ zu verfolgen und seine Rückwirkung auf den Blitz zu schildern. Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich nach dem Gesagten natürlich auf jede beliebige Funkenentladung übertragen, sofern nur die Elektroden- und Stromverhältnisse entsprechende Bedingungen erfüllen.

2. Das Feld einer radialen Flächenströmung.

Die vom niedergehenden Blitzstrahl influenzierten Erdströme finden in der vom Gewitterregen stark durchfeuchteten Oberflächenschicht eine wesentlich bessere Leitung als in den tieferliegenden trockenen Schichten. Daher fassen wir das Erdreich als eine homogene Platte der Leitfähigkeit k und der Stärke δ auf, wobei der Begriff der Platte durch den Grenzübergang

$$\lim_{\substack{k\to\infty\\ \delta\to 0}} k\delta = \frac{1}{\varrho} \tag{1}$$

mit endlichem numerischem Widerstande ϱ definiert sei.

Wir suchen zunächst die Gesetze einer in der Platte radial nach außen gerichteten rotationssymmetrischen Flächenströmung, deren Erregungsart wir einstweilen offen lassen. Wir orientieren uns an einem Zylinderkoordinatensystem

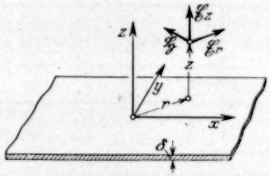


Fig. 1. Orientierung im Blitzfelde.

r, z, dessen Ursprung nach Fig. 1 in der Plattenebene liegen möge, während die z-Achse normal zur Platte gerichtet sei. Das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ wird aus einem zirkular gerichteten Magnetfelde $\mathfrak{H}$ hergeleitet, das als Vektorpotential des Feldes $\mathfrak{E}$ aufzufassen ist[1]). Das Durchflutungsgesetz liefert dann zunächst für alle außerhalb der Blitzbahn gelegenen Punkte das elektrische Feld mittels

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} = -\Delta \frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial t}; \qquad \frac{1}{r}\frac{\partial (\mathfrak{H} r)}{\partial \varrho} = \Delta \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} \qquad \Delta = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \tag{2}$$

Für das Folgende nehmen wir an, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ mit der komplexen Kreisfrequenz p schwingen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{Re}(\overline{\mathfrak{E}} e^{pt}) \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{Re}(\overline{\mathfrak{H}} e^{pt}). \tag{3}$$

Für die komplexen Feldamplituden $\overline{\mathfrak{E}}$, $\overline{\mathfrak{H}}$ gelten dann nach (2) die Verknüpfungsgleichungen

$$\overline{\mathfrak{E}}_r = -\frac{1}{p\Delta}\cdot\frac{\partial \overline{\mathfrak{H}}}{\partial z} \qquad \overline{\mathfrak{E}}_z = \frac{1}{p\Delta}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial(\overline{\mathfrak{H}} r)}{\partial r}. \tag{2a}$$

1) Hierauf beruht eine von R. Rüdenberg gegebene Abschätzung der Vorwachsgeschwindigkeit von Funken und Blitzen. (Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern Bd. IX, Heft 1, S. 1).

1) Vgl. F. Ollendorff, Elementare Beschreibung des statischen Gewitterfeldes, Arch. f. El. 15, 789, 1931.

Da sich nun der Blitz langsam im Verhältnis zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektromagnetischen Feldes entwickelt, ist das elektrische Feld merklich quasistationär, so daß wir setzen dürfen

$$\operatorname{rot}\bar{\mathfrak{E}} \equiv \frac{\partial \bar{\mathfrak{E}}_z}{\partial \rho} - \frac{\partial \bar{\mathfrak{E}}_r}{\partial z} = 0. \qquad (4)$$

In Verbindung mit (2a) folgt hieraus als Feldgleichung des Magnetfeldes

$$\frac{\partial^2 \bar{\mathfrak{H}}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \bar{\mathfrak{H}}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{\mathfrak{H}}}{\partial z^2} - \frac{1}{r^2}\bar{\mathfrak{H}} = 0. \qquad (5)$$

Ein partikulares Integral dieser Gleichung, welches im Unendlichen verschwindet und daher einer physikalisch realisierbaren Plattenströmung entspricht, lautet mit einer Integrationskonstanten H_0

$$\mathfrak{H} = \pm H_0 \cdot \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, e^{\mp \lambda z}. \qquad z \gtrless 0 \qquad (6)$$

Darin bedeutet λ einen beliebigen reellen Parameter und $\mathfrak{J}_1$ die Besselsche Funktion der Ordnung 1. Nach (2a) gehört hierzu das elektrische Feld

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mathfrak{E}}_r &= \frac{1}{p\Delta} \cdot H_0 \lambda \cdot \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, e^{\mp \lambda z} \\ \bar{\mathfrak{E}}_z &= \pm \frac{1}{p\Delta} \cdot H_0 \cdot \lambda \cdot \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, e^{\mp \lambda z}, \end{aligned}\right\} \quad z \gtrless 0 \qquad (7)$$

wenn $\mathfrak{J}_0$ die Besselsche Funktion der Ordnung Null bezeichnet.

Da die Felder (6, 7) einem radialen Flächenstrom entstammen sollen, folgt der Flächenstrombelag $\mathfrak{A}_r$ selbst aus dem Sprunge des zirkularen Magnetfeldes nach Fig. 2 zu

$$\mathfrak{A}_r = -[\mathfrak{H}_{z=+0} - \mathfrak{H}_{z=-0}] = -2H_0 \cdot \mathfrak{J}_1(\lambda r). \qquad (8)$$

Nach dem Durchflutungssatz muß dabei die radiale Divergenz dieser Strömung ihr Äquivalent

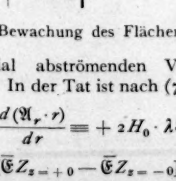


Fig. 2. Bewachung des Flächenstromes.

in dem axial abströmenden Verschiebungsstrom finden. In der Tat ist nach (7)

$$\left.\begin{aligned} &= \frac{1}{r} \cdot \frac{d(\mathfrak{A}_r \cdot r)}{dr} \equiv +2H_0 \cdot \lambda \mathfrak{J}_0(\lambda r) \\ &= p\Delta\,[\bar{\mathfrak{E}}Z_{z=+0} - \bar{\mathfrak{E}}Z_{z=-0}]. \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Wir haben nunmehr die beschriebene Strömung mit dem Feld des niederfahrenden Blitzstrahles zu verbinden.

3. Integraldarstellung eines Dipoles.

Wir zerlegen den Blitzstrahl in eine Folge vertikal aneinandergereihter Dipole, welche je die Elementarlänge l und die Ladung $\pm Q$ tragen mögen. Ihr Moment ist dann

$$m = Q \cdot l. \qquad (10)$$

Auf Grund der Äquivalenz zwischen Doppelschicht und Wirbelfaden ersetzen wir den Dipol (10) durch einen elektrischen Wirbel der Stärke W, der etwa längs der Peripherie eines Kreises vom Halbmesser R liegen möge. Die Wirbelstärke W rechnet sich dann zu

$$W = \frac{m}{\Delta \cdot \pi R^2} = \frac{Ql}{\Delta \cdot \pi R^2}. \qquad (11)$$

Wir verlegen jetzt vorübergehend den Ursprung unseres Koordinatensystems in das Zentrum des Dipoles und lassen, unter Beschränkung auf vertikal niederfahrende Blitze, die z-Achse mit der Wirbelachse zusammenfallen. Die Ebene $z = 0$ wird dann zum Träger eines flächenhaft verteilten elektrischen Wirbelbelages, für den die Integraldarstellung gilt[1])

$$\left.\begin{aligned} w(r) &= \frac{W \cdot \pi R^2}{2\pi} \cdot \int_0^\infty \lambda^2 \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda \\ &= \frac{Ql}{\Delta} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \lambda^2 \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Das zugehörige Feld setzen wir in der Form an

$$\bar{\mathfrak{H}}_p = \int_0^\infty H_p(\lambda)\, e^{\mp \lambda z}\, \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda, \qquad z \gtrless 0 \qquad (13)$$

welche ersichtlich der Feldgleichung (5) genügt. Daraus folgt als primäres elektrisches Dipolfeld nach (2a)

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mathfrak{E}}_r &= \pm \int_0^\infty \frac{H_p(\lambda)}{p \cdot \Delta} \cdot \lambda e^{\mp \lambda z}\, \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda \\ \bar{\mathfrak{E}}_z &= \int_0^\infty \frac{H_p(\lambda)}{p\Delta} \cdot \lambda \cdot e^{\mp \lambda z}\, \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda. \end{aligned}\right\} \quad z \gtrless 0 \qquad (14)$$

An der Ebene $z = 0$ gilt nun als Randbedingung

$$\bar{\mathfrak{E}}r_{z=+0} - \bar{\mathfrak{E}}r_{z=-0} = w(r). \qquad (15)$$

1) Vgl. F. Ollendorff, Die Rückwirkung flächenhafter Leiter auf das magnetische Feld von Spulen. El. Nachrichtentechnik. **6**, 479, 1929.

Sie wird nach (12) und (14) durch

$$H_p(\lambda) = \frac{Ql}{4\pi} \cdot p\,\lambda \qquad (16)$$

befriedigt; daher ist jetzt das Primärfeld bekannt.

Wir kehren jetzt wieder zu dem früher benutzten Koordinatensystem zurück und nehmen

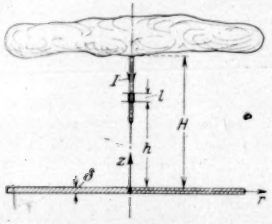


Fig. 3. Auflösung des Blitzstrahles in Dipole.

an, daß sich der Dipol nach Fig. 3 in der Höhe h über dem Erdboden befinde. Für $z < h$ lautet dann das Primärfeld

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{H}}_p &= \frac{Ql}{4\pi} \cdot p \cdot \int_0^\infty \lambda\, e^{\lambda(z-h)}\, \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda \\
\overline{\mathfrak{E}}_r &= -\frac{Ql}{4\pi\Delta} \cdot \int_0^\infty \lambda^2\, e^{\lambda(z-h)}\, \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda \\
\overline{\mathfrak{E}}_z &= \frac{Ql}{4\pi\Delta} \cdot \int_0^\infty \lambda^2\, e^{\lambda(z-h)}\, \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda\,.
\end{aligned}\right| \; z<h \quad (17)$$

Auf Grund der Feldeigenschaft (4) lassen sich die elektrischen Feldkomponenten des Primärfeldes aus einem skalaren Potential φ herleiten:

$$\varphi_p = -\frac{Ql}{4\pi\Delta} \int_0^\infty \lambda\, e^{\lambda(z-h)}\, \mathfrak{J}_0(\lambda p)\, d\lambda, \quad z < h \quad (18)$$

das seine Herkunft von einem elektrischen Dipol unmittelbar erkennen läßt.

4. Befriedigung der Randbedingungen an der Erde.

Die Spektralzerlegung (17, 18) des Primärfeldes zeigt an, daß man die Plattenströmung aus Komponenten der Form (8) zusammensetzen kann. Wir setzen deshalb verallgemeinernd

$$\mathfrak{A}_r = -2 \int_0^\infty H_0(\lambda)\, \mathfrak{J}_1(\lambda\nu)\, d\lambda. \qquad (19)$$

Das radiale elektrische Feld dieser Strömung lautet nach (7)

$$\overline{\mathfrak{E}}_r = \frac{1}{p\Delta} \int_0^\infty H_0(\lambda)\, \lambda\, \mathfrak{J}_1(\lambda r)\, d\lambda. \qquad (20)$$

Nun muß mangels einer besonderen Erregung der Plattenströmung das aus dem Primärfelde (17) und dem Sekundärfelde (20) resultierende Feld gerade den Ohmschen Spannungsabfall ergeben, der dem numerischen Plattenwiderstande ϱ nach Gl. (1) entspricht. Hieraus folgt

$$-\frac{Ql}{4\pi\Delta} \cdot \lambda^2 e^{-\lambda h} + \frac{\lambda}{p\Delta} \cdot H_0(\lambda) = -2\varrho\, H_0(\lambda) \qquad (21)$$

also

$$H_0(\lambda) = \frac{Ql}{4\pi\Delta} \cdot \frac{\lambda^2 e^{-\lambda h}}{\frac{\lambda}{p\Delta} + 2\varrho} = \frac{Ql}{4\pi} \cdot p \cdot \frac{\lambda^2 e^{-\lambda h}}{\lambda + 2p\varrho\Delta}. \qquad (22)$$

Es erweist sich als bequem, analog zu (18) ein Potential φ_0 der Plattenströme einzuführen, welches unmittelbar die Spannung der an der Erdoberfläche befindlichen Aufpunkte gegen hinreichend entfernte Punkte anzeigt. Dabei gilt definitionsgemäß

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{A}_r &= -\frac{1}{\varrho} \frac{d\varphi_0}{dr}; \\
\varphi_0 &= -2\varrho \int_0^\infty H_0(\lambda) \cdot \frac{1}{\lambda}\, \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda
\end{aligned}\right| \quad (23)$$

und mit (22)

$$\varphi_0 = -\frac{Ql}{2\pi\Delta} \int_0^\infty \frac{p\varrho\Delta\lambda e^{-\lambda h}}{\lambda + 2p\varrho\Delta} \cdot \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda. \qquad (24)$$

5. Die zeitliche Entwicklung des Erdpotentiales.

Wir beschränken uns weiterhin auf die Diskussion des Erdpotentiales φ_0 nach Gl. (24) für einen niederfahrenden Blitzstrahl. Dabei ist das Dipolmoment Ql eine Funktion der Zeit. Wir wollen annehmen, daß der Blitzstrom $\mathfrak{J}$ innerhalb des hinreichend klein gewählten Strahlabschnittes l seinen Endwert I zur Zeit $t = t_k$ sprunghaft annimmt und sodann bis zum Einschlag des Blitzes in die Erde konstant bleibt. Innerhalb dieser Zeit gilt also

$$\mathfrak{J}l = \frac{Il}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{p(t-t_k)}\, dp}{p} \qquad (25)$$

und für das Dipolmoment, da $\mathfrak{J} = -\frac{dQ}{dt}$,

$$Ql = -\frac{Il}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{p(t-t_k)}\, dp}{p^2}, \qquad (26)$$

wobei in den Integralen (25, 26) der Nullpunkt durch einen kleinen Halbkreis in $\mathfrak{Re}(p) > 0$ zu umfahren ist.

Indem wir (26) in (24) einsetzen, erhalten wir für das Erdpotential

$$\varphi_0 = + \frac{Il}{2\pi} \cdot \varrho \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{p(t-t_h)}}{p}\, dp \int_0^\infty \frac{\lambda e^{-\lambda h}}{\lambda + 2p\varrho\Delta} \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda , \tag{27}$$

oder mit Umkehrung der Integrationsfolge

$$\varphi_0 = + \frac{Il}{2\pi} \cdot \varrho \cdot \int_0^\infty \lambda e^{-\lambda h} \mathfrak{J}_0(\lambda\varrho)\, d\lambda \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{p(t-t_h)}}{p} \cdot \frac{dp}{\lambda + 2p\varrho\Delta} . \tag{28}$$

Das innere Integral läßt sich mittels des Residuensatzes elementar auswerten. Man erhält

$$\frac{1}{\lambda}\left[1 - e^{-\frac{\lambda}{2\varrho\Delta}(t-t_h)}\right] \quad \text{für} \quad t - t_h > 0$$
$$0 \quad \text{für} \quad t - t_h < 0 . \tag{29}$$

Damit finden wir für $t - t_h > 0$

$$\varphi_0 = + \frac{Il}{2\pi} \cdot \varrho \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{\lambda}{2\varrho\Delta}(t-t_h)}\right] e^{\lambda h} \mathfrak{J}_0(\lambda r)\, d\lambda . \tag{30}$$

Nun gilt identisch für reelle, positive α und β

$$\int_0^\infty e^{-\alpha\lambda} \mathfrak{J}_0(\beta\lambda)\, d\lambda = \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} , \tag{31}$$

so daß aus (30) folgt

$$\varphi_0 = + \frac{Il}{2\pi} \cdot \varrho \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{r^2 + h^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + \left(h + \frac{t - t_h}{2\varrho\Delta}\right)^2}} \right] , \qquad t - t_h > 0 \tag{32}$$

Die Größe $\frac{1}{2\varrho\Delta}$ besitzt hiernach die Dimension einer Geschwindigkeit, welche nur von den Eigenschaften des Erdreiches abhängt. Wir setzen deshalb

$$v_0 = \frac{1}{2\varrho\Delta} = \frac{k\delta}{2\Delta} \tag{33}$$

und schreiben

$$\varphi_0 = + \frac{Il}{2\pi} \cdot \varrho \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{r^2 + h^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + (h + v_0(t - t_h))^2}} \right] , \qquad t - t_h > 0 \tag{32a}$$

Wir wollen verabreden, den Nullpunkt der Zeitzählung mit dem Beginn der Blitzentwicklung zusammenfallen zu lassen. Sei dann H die Höhe der Wolke über der Erde (Fig. 3) und v die Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzstrahles, so gilt

$$t_h = \frac{H - h}{v} . \tag{34}$$

Mit

$$l = - dh \tag{35}$$

schildert also (32a) den Beitrag des Strahlelementes $(h, h - dh)$ zum Gesamtpotential für $t > t_h$. Das resultierende Erdpotential berechnet sich durch Integration über sämtliche, bis zur Zeit t aktiv gewordenen Strahlelemente zu

$$\varphi_{0r} = - \frac{I\varrho}{2\pi} \cdot \left[\int_H^{H - vt} \left(\frac{1}{\sqrt{r^2 + h^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + \left(h + \frac{v_0}{v}(vt - H - h)\right)^2}} \right) \right] dh . \tag{36}$$

Die Größe $\frac{\varrho}{2\pi}$ hat die Dimension eines Ausbreitungswiderstandes R_a, so daß wir

$$R_a = \frac{\varrho}{2\pi} ; \qquad \frac{I\varrho}{2\pi} = I R_a = \varphi_b \tag{37}$$

als Berührungspotential einführen dürfen. Indem wir (36) ausintegrieren und das Potential

auf das Berührungspotential (37) beziehen, finden wir als numerisches Erdpotential

$$\frac{\varphi_{0r}}{\varphi_b} = -\left[\ln\frac{H-vt+\sqrt{(H-vt)^2+r^2}}{H+\sqrt{H^2+r^2}} - \frac{1}{1+\frac{v_0}{v}}\ln\frac{H-vt+\sqrt{(H-vt)^2+r^2}}{H+v_0t+\sqrt{(H+v_0t)^2+r^2}}\right]$$
$$= \ln\frac{H+\sqrt{H^2+r^2}}{H-vt+\sqrt{(H-vt)^2+r^2}} - \frac{1}{1+\frac{v_0}{v}}\ln\frac{H+v_0t+\sqrt{(H+v_0t)^2+r^2}}{H-vt+\sqrt{(H-vt)^2+r^2}} \qquad (38)$$

Man überzeugt sich leicht, daß für $t=0$ das Potential identisch verschwindet, während es mit wachsendem t überall zunimmt. Um dies im einzelnen zu erkennen, müssen wir zu bestimmten, zahlenmäßigen Annahmen übergehen. Es ist hierzu bequem, alle Abmessungen mittels Division durch H auf die Wolkenhöhe als Einheit zu beziehen und gleichzeitig durch

$$\tau = \frac{t}{v\,H} \qquad (39)$$

die numerische Zeit einzuführen; denn dann entspricht dem gesamten Blitzschlag gerade die Zeit $\tau = 1$, und (38) nimmt die Form an

$$\frac{\varphi_{0r}}{\varphi_b} = \ln\frac{1+\sqrt{1+\left(\frac{r}{H}\right)^2}}{1-\tau+\sqrt{(1-\tau)^2+\left(\frac{r}{H}\right)^2}} - \frac{1}{1+\frac{v_0}{v}}\ln\frac{1+\frac{v_0}{v}\tau+\sqrt{\left(1+\frac{v_0}{v}\tau\right)^2+\left(\frac{r}{H}\right)^2}}{1-\tau+\sqrt{(1-\tau)^2+\left(\frac{r}{H}\right)^2}}. \qquad (40)$$

Für die Zahlenrechnung nehmen wir an, daß das Erdreich eine Leitfähigkeit von $k = 10^{-4}$ Siemens/cm besitze, während die vom Regen durchfeuchtete Oberflächenschicht 10 cm stark sein möge. Es ist dann

$$\varrho = \frac{1}{10^{-4}\cdot 10} = 1000\,\Omega;\quad R_a = \frac{\varrho}{2\pi} \approx 160\,\Omega$$

und die charakteristische Geschwindigkeit v_0 berechnet sich zu

$$v_0 = \frac{1}{2\cdot 10^3}\cdot 4\pi\cdot 9\cdot 10^{11} = 56{,}5\cdot 10^8\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Sei weiter vorausgesetzt, daß der Blitzstrahl eine Strecke von $H = 1$ km in rund $\frac{1}{1000}$ sec zurücklege, so ist

$$v = 10^8\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}};\quad \frac{v}{v_0} = 56{,}5.$$

Mit diesen Werten ist in Fig. 4 die zeitliche Entwicklung des numerischen „Spannungsberges" gezeichnet worden, während Fig. 5 den Potentialanstieg für verschiedene Aufpunkte zeigt. Dabei ist, wie stets, vorausgesetzt, daß der Blitzstrahl senkrecht niederfährt. Wir werden im folgenden zeigen, daß diese Annahme nicht immer richtig ist.

6. Überschlagskennlinie des Blitzes.

Neben dem bisher allein beachteten elektrischen Felde des Blitzstrahles ist natürlich das

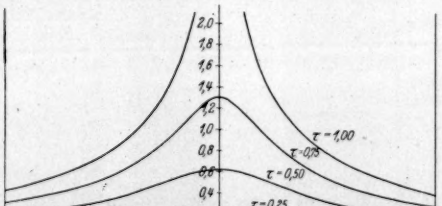


Fig. 4. Entwicklung des Potentiales längs der Erdoberfläche.

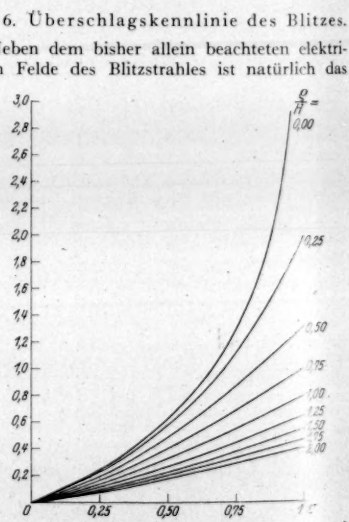


Fig. 5. Zeitlicher Aufstieg des Erdpotentiales für verschiedene Aufpunkte.

Feld der Wolkenladungen als Hauptenergiequelle bei der Blitzentwicklung wirksam. Da es uns nur auf das Grundsätzliche ankommt, wollen wir den Spannungsabfall im Blitze selbst außer acht lassen, zumal verläßliche Angaben hierüber fehlen. In unserem vereinfachten Schema liegt also die wirksame Spannung zwischen dem Kopfe des niederfahrenden Blitzstrahles und der Erde. Wir fragen zunächst nach der während des Vorwachsens erforderlichen Mindestspannung, deren Abhängigkeit von der Schlagweite zwischen Blitzkopf und Einschlagsort wir als Überschlagskennlinie bezeichnen.

Die zum Vortreiben des Blitzkanales notwendige Durchbruchsfeldstärke im Townsendschen Sinne kann von uns nur ganz roh abgeschätzt werden. Zunächst wissen wir, daß für hinreichend kurze Schlagweiten von der Größenordnung einiger Zentimeter die Durchbruchsfeldstärke etwa 30 kV/cm beträgt. Weiter ist aus Messungen bekannt, daß das elektrische Feld während des Gewitters eine Stärke von 0,5 kV/cm im Mittel erreicht[1]). Für eine Wolkenhöhe von 1 km führt dies auf eine gesamte Blitzspannung von 40 MV, die auch mit anderen Schätzungen gut übereinstimmt[2]). Da wir den Spannungsabfall im Blitzkanal vernachlässigen, können wir den Blitzkopf als Kappe eines leitenden Rotationsparaboloides betrachten, dessen Krümmungshalbmesser r_{kr} wir gleich dem Blitzkanalhalbmesser r_k wählen. Für diese Anordnung ist wie die „Spitzenwirkung" σ, welche die wirkliche Feldstärke am Blitzkopf im Verhältnis zur ideellen mittleren Feldstärke entsprechend einer Schlagweite S mißt, elektrostatisch zu

$$\sigma = \frac{2\dfrac{S}{r_{kr}}}{\ln\left(1 + 2\dfrac{S}{r_{kr}}\right)} \qquad (41)$$

berechenbar. Insbesondere ergibt sich für $S = 10^5$ cm, $r_{kr} = 25$ cm

$$\sigma = 890.$$

Mit dem obengenannten Wert 50 MV der gesamten Überschlagsspannung U folgt dann als Durchbruchsfeldstärke beim Beginn der Blitzstrahlbildung

$$\mathfrak{E} = \frac{\sigma \cdot U}{S} = 890 \cdot \frac{50 \cdot 10^6}{10^5} \approx 450 \text{ kV/cm}.$$

Auf Grund der wenigen experimentellen Aufnahmen von Durchbruchsfeldstärken zwischen gekrümmten Elektroden bei sehr großen Schlagweiten kann man schätzen, daß (nach Überschreitung eines Minimums bei relativ kleinen Schlagweiten) die Durchbruchsfeldstärke

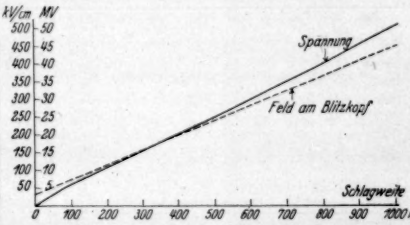


Fig. 6. Geschätzter Verlauf der Durchbruchsfeldstärke am Blitzkopf und der Überschlagsspannung.

etwa linear mit der Schlagweite ansteigt[1]). In Fig. 6 ist die hiernach geschätzte Abhängigkeit der Durchbruchsfeldstärke von der Blitzschlagweite dargestellt; sie ergibt rückwärts mit Gl. (41) die gesuchte Überschlagskennlinie. Diese Kennlinie stimmt in ihrem qualitativen Verlaufe mit den bekannten Überschlagskennlinien zwischen gekrümmten Elektroden überein; es soll aber nicht verkannt werden, daß alle quantitativen Folgerungen aus dieser Kennlinie von vornherein recht unsicher sind.

7. Die Instabilität der Blitzbahn.

Um die Spannungsbilanz des niederfahrenden Blitzstrahles einfach übersehen zu können, wollen wir uns die Wolkenkapazitäten außerordentlich groß vorstellen, so daß ihre Entladung durch den Blitzstrom die treibende Spannung nicht merklich mindert; diese kann demnach konstant zu 50 MV angenommen werden. Bei unbegrenzt hoher Erdleitfähigkeit würde demnach während des Vorwachsens der Überschuß der verfügbaren Spannung über die nach Fig. 6 erforderliche Spannung dauernd zunehmen; die Differenzspannung findet ihre Kompensation in einer magnetisch entwickelten induktiven Spannung, die für uns weiterhin ohne Interesse ist.

Unter dem Einfluß der endlichen Erdleitfähigkeit wächst jedoch, wie gezeigt, dem Blitze ein Potentialberg entgegen, wodurch die gesamte für das Vorwachsen verfügbare Spannung ver-

1) Nach O. Mayr, Arch. El. XVIII, 270, ist allerdings die mittlere Feldstärke zwischen Wolke und Erde infolge Feldverzerrung durch Raumladungen etwa 3 mal so groß als der nahe der Erde gemessene Wert. Eine genauere Überlegung zeigt jedoch, daß der hieraus resultierende Mehrwert der Spannung für den Spannungsabfall im Blitz erforderlich ist; wir werden an anderer Stelle hierauf zurückkommen.

2) Toepler, Hermsdorf-Schomburg-Mitteilungen Heft **25**, 768, 1926.

1) Vgl. W. O. Schumann, El. Durchbruchsfeldstärke von Gasen. Berlin 1923. S. 35, Abb. 16.

ringert wird. Die Größe dieses Erdspannungsabfalles hängt neben den Konstanten des Erdreiches und der Vorwachsgeschwindigkeit entscheidend von dem Werte der Blitzstromstärke ab. Um vergleichbare Mittelwerte zu finden, rechnen wir mit dem von Biermanns[1]) eingeführten „Normalblitz“

$$I = 175\,000 \text{ A}, \tag{42}$$

damit folgt nach Gl. (37) ein Berührungspotential von

$$\varphi_b = 0{,}175 \cdot 10^6 \cdot 160 = 28 \text{ MV}.$$

Indem wir weiter aus Fig. 5 die Zahlenwerte des numerischen Potentiales im Fußpunkt der Blitzbahn ($r = 0$) abgreifen, ergibt sich für jedes Stadium des nach unten schießenden Blitzkanales der zugehörige Erdspannungsabfall. Die verfügbare Spannung verringert sich also nach Maßgabe der in Fig. 7 für $\frac{r}{H} = 0$ eingetragenen Spannungsabfallkennlinie von dem Ausgangswerte 50 MV außerordentlich rasch und unterschreitet in etwa 230 m Höhe über dem Erdboden die Überschlagskennlinie. Da hierdurch das Spannungsgleichgewicht gestört ist, kann der Blitzkanal auf dem ursprünglichen Wege nicht

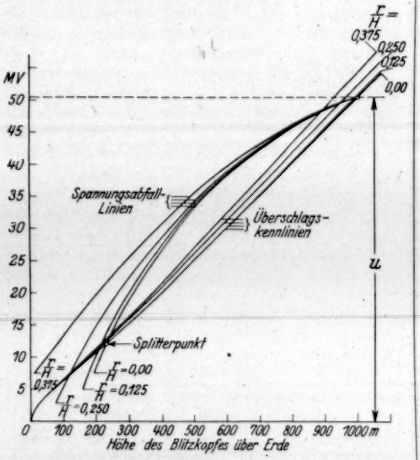


Fig. 7. Konstruktion der resultierenden Blitzstrahlspannung.

weiter wachsen: der Einschlag an der vom Blitz in Aussicht genommenen Stelle wird durch den Blitzstrom selbst unmöglich gemacht.

Natürlich darf man aus diesem Verhalten nicht schließen, daß der Blitz die Erde überhaupt nicht erreichen kann. Denn hierzu ist es nur notwendig, daß der Blitz sich in mehrere Äste teilt, die dann einzeln infolge ihrer verringerten Stromstärke den Einschlagswiderstand überwinden können. Man kann diesen Sachverhalt anschaulich fassen: der Blitzstrahl zersplittert an dem ihm entgegenwachsenden Potentialberg; wir kommen im nächsten Abschnitt hierauf zurück.

Das Gesamtbündel der einzelnen Blitzäste wirkt auf die Erdströmung im großen und ganzen ähnlich wie der ursprüngliche einheitliche Blitzstrahl. Wir betrachten deshalb bis kurz vor dem Einschlag in die Erde die Potentialfiguren 4, 5 als annähernd richtig. Von dem in Fig. 7 eingetragenen Splitterpunkt aus weichen daher die Blitzäste radial soweit aus, bis infolge des seitlich abfallenden Potentialberges die gesamte Spannung wieder hinreichend groß geworden ist. Um das Maß der seitlichen Streuung r zu ermitteln, müssen wir die vergrößerte Schlagweite

$$S_r \approx S \sqrt{1 + \left(\frac{r}{H}\right)^2} \tag{43}$$

beachten.

Wir zeichnen nun in Fig. 7 die nach Ziffer 6 berechneten Überschlagskennlinien für verschiedene Seitenstreuungen $\frac{r}{H}$ und tragen gleichzeitig die zugehörigen Spannungsabfallkennlinien in das Diagramm ein. Im ersten Entwicklungsstadium kann der Blitz nur lotrecht vorwachsen. Später sind jedoch auch andere Blitzwege möglich, bis nach Durchschreiten des Splitterpunktes die einzelnen Blitzäste bestimmten Mindestabweichungen folgen müssen. Die Einschlagsstreuung entspricht daher jener Spannungsabfallkennlinie, die gerade durch den Nullpunkt geht; sie ergibt sich nach Fig. 7 für die von uns benutzten Zahlenwerte zu rund 0,3 H oder 300 m. Erfahrungsgemäß verteilen sich die Einschläge eines Blitzes auf ein Gebiet von etwa 1 km², in guter Übereinstimmung mit unseren theoretischen Voraussagen.

8. Einschlagskennlinie und Verzweigungszahl.

Für den Augenblick des Einschlages ($\tau = 1$) folgt aus Gl. (40) die Größe des Erdpotentiales zu

$$\frac{\varphi_{0r}}{\varphi_b} = \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{r}{H}\right)^2}}{\frac{r}{H}} - \frac{1}{1 + \frac{v_0}{v}} \ln \frac{1 + \frac{v_0}{v} + \sqrt{\left(1 + \frac{v_0}{v}\right)^2 + \left(\frac{r}{H}\right)^2}}{\frac{r}{H}} \tag{44}$$

1) In „Forschung und Technik“, S. 234 ff., insbesondere S. 245.

Bei dem Versuche, mit $r = 0$ auf den einschlagenden Blitz selbst zu schließen, erhalten wir den Wert $\varphi_{0r} = \infty$. In der Tat müssen wir dem Blitzkanal einen endlichen Kanalhalbmesser r_k zuweisen. Da innerhalb des Blitzkanales kein merklicher Spannungsabfall auftritt, gibt daher das für $r = r_k$ berechnete Potential (44) das Einschlagspotential φ_e an. Mit $r_k \ll H$ folgt hierfür

$$\frac{\varphi_e}{\varphi_b} = \ln \frac{2H}{r_k} - \frac{1}{1 + \frac{v_0}{v}} \ln \frac{2\left(1 + \frac{v_0}{v}\right)H}{r_k}. \quad (45)$$

In Verbindung mit (37) können wir hieraus den Begriff des Einschlagswiderstandes entwickeln:

$$R_e = R_a \cdot \frac{\varphi_e}{\varphi_b} = \frac{\varrho}{2\pi} \left[\ln \frac{2H}{r_k} - \frac{1}{1 + \frac{v_0}{v}} \ln \frac{2\left(1 + \frac{v_0}{v}\right)H}{r_k} \right]. \quad (46)$$

Obwohl die Ausdrücke (45, 46) zunächst nur für den ungeteilten Blitzstrom hergeleitet sind, können wir sie doch sogleich auf den Einschlag des einzelnen Blitzastes anwenden. Denn bei hinreichender Entfernung der einzelnen Einschlagstellen voneinander spielt ihre gegenseitige Beeinflussung durch den resultierenden Potentialberg keine Rolle gegenüber dem lokalen Einschlagpotential.

Sei nun $n \geqq 1$ die Zahl der Blitzäste, so ist der Strom an der Einschlagsstelle

$$I_e = \frac{I}{n}. \quad (47)$$

Auch das Berührungspotential der Einschlagstelle verringert sich hiernach im Verhältnis $\frac{1}{n}$. Weiter ist zu beachten, daß der Kanalhalbmesser v_{k_n} eines Blitzastes im allgemeinen kleiner als der Halbmesser v_{k_1} des ungeteilten Blitzes sein wird. Nehmen wir etwa konstante Blitzstromdichte an, so gilt

$$n \cdot \pi r_{k_n}^2 = \pi r_{k_1}^2; \qquad r_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{n}} r_{k_1}. \quad (48)$$

Bezeichnen wir als Berührungspotential φ_b schlechthin von jetzt ab den Wert (37) des ungeteilten Blitzstromes, so erhalten wir also aus (45) für den $n$fach verästelten Blitz

$$\frac{\varphi_e}{\varphi_b} = \frac{1}{n} \left[\ln \frac{2H\sqrt{n}}{r_{k_1}} - \frac{1}{1 + \frac{v_0}{v}} \ln \frac{2\left(1 + \frac{v_0}{v}\right)H\sqrt{n}}{r_{k_1}} \right]. \quad (49)$$

Diese numerische Einschlagskennlinie ist mit den früheren Zahlenwerten und $r_{k_1} = 25$ cm in Fig. 8 als Funktion der Astzahl dargestellt.

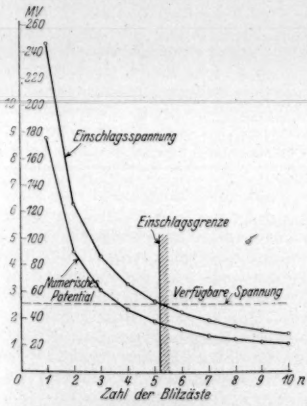


Fig. 8. Einschlagskennlinie als Funktion der Blitzverästelung.

Aus ihr erhalten wir die Einschlagsspannung selbst durch Multiplikation mit dem Berührungspotential, das oben zahlenmäßig zu 28 MV gefunden worden war. Wie Fig. 8 zeigt, liegt diese

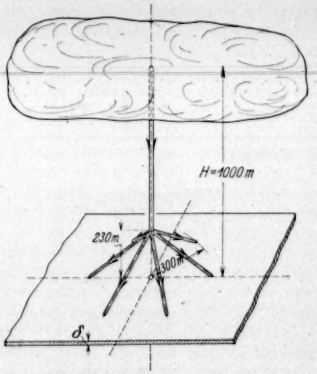


Fig. 9. Theoretisches Bild für den Verlauf eines Normalblitzes.

Einschlagsspannung für $n \leqq 5$ oberhalb der insgesamt verfügbaren Spannung von 50 MV. Daher muß der Einschlag in unserem Falle in einer mindestens 6fachen Verästelung stattfinden. Man erkennt hieraus allgemein, daß Gl. (49) mit

$$q_e \leqq U \qquad (50)$$

stets einen Mindestwert der Verästelungszahl eines Blitzes liefert. In Fig. 9 ist das Schema eines „Normalblitzes" entsprechend den durchgeführten Überlegungen dargestellt worden; es dürfte als eine befriedigende Schilderung häufig beobachteter Blitzformen angesehen werden.

9. Zusammenfassung.

Der vorwachsende Blitzkanal bildet einen im Maxwellschen Sinne ungeschlossenen Strom, der durch Verschiebungsströme zum divergenzfreien Gesamtstrom ergänzt wird. Die Verschiebungsstrombahnen verlaufen zum Teil durch das Erdreich und entwickeln hierin hohe Spannungsabfälle. Die Größe des Erdpotentiales wird zunächst für einen harmonisch schwingenden Hertzschen Dipol angegeben, der als Element des Blitzstrahles angesehen werden kann. Das gesamte Erdpotential des niederfahrenden Blitzes ergibt sich hieraus durch eine räumliche und zeitliche Integration. Das Erdpotential hängt hiernach neben der Blitzstromstärke hauptsächlich von der Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzes und den elektrischen Erdbodeneigenschaften ab. Es wird auf halbempirischer Grundlage die Durchschlagskennlinie des vorwachsenden Blitzkanales konstruiert, welche im Zusammenhang mit dem zeitlichen Verlauf des Erdpotentiales den Mechanismus des niederfahrenden Blitzes zu übersehen erlaubt: Bei hinreichender Blitzstromstärke zersplittert der Blitz schon vor Erreichen des Erdbodens in mehrere Äste, deren Zahl und Seitenstreuung aus den Eigenschaften des Erdreiches qualitativ vorausbestimmt werden kann. Innerhalb der rohen Annahmen der Zahlenrechnung stimmen die Aussagen der Theorie mit der Erfahrung überein.

(Eingegangen 13. Februar 1932.)

Von der Unhomogenität der hochaktiven Salze des Radium-Barium-Chlorides.

Von F. Běhounek und O. Koblic.

In der staatlichen Radiumfabrik in Joachimsthal wurde oft festgestellt, daß die Dosierung eines größeren Radiumpräparates mittels Wägung auch bei hoch konzentrierten Radium-Barium-Chloriden versagt, was darauf hinweist, daß auch diese Präparate vorwiegend nicht homogen sind. Die Ursache dieser Erscheinung wurde bisher der chemischen Veränderung zugeschrieben, der das Präparat unterworfen ist, weil es sich teilweise infolge radioaktiver Strahlung aus dem Radium-Barium-Chlorid in Radium-Barium-Chlorat, gegebenfalls bis zum Oxyd umsetzt[1]). Diese Transformation kann in den einzelnen Teilen des Präparates mit verschiedener Intensität erfolgen, je nachdem wie die Strahlung des Präparates an der betreffenden Stelle absorbiert wird, und kann so zur Unhomogenität des Präparates führen.

Zwecks näherer Aufklärung dieser Erscheinung, deren praktische Bedeutung bei der Herstellung von Radiophoren mit vorgeschriebenem Gehalt an Radium-Element sehr wichtig ist, wurde eine Serie von Präparaten ausgewogen und auf die übliche Art mittels γ-Strahlen im Vergleich mit dem sekundären, internationalen Standard des Staatlichen Radiologischen Institutes gemessen.

I. Radium-Barium-Chlorid vom Gesamtgewicht 4,9869 g wurde mittels Wägung auf 20 kleinere Präparate aufgeteilt, die auf den Gehalt an Radium-Element gemessen wurden. Das kleinste Präparat enthielt 0,1245 g, das größte 0,214 g Radium-Element; der Gesamtgehalt aller 20 Präparate betrug 3,2785 g Radium-Element. Dem Gewichte nach enthielt also das ursprüngliche Präparat 65,74 Proz. Radium-Element, oder 86,35 Proz. Radiumchlorid. In bezug auf Konzentration des Radium-Elementes wiesen die einzelnen Präparate geringere Abweichungen vom Mittelwert auf, wobei die Extremwerte 64,67 Proz. beziehungsweise 66,54 Proz. Radium-Element betrugen.

II. Radium-Barium-Chlorid vom Gesamtgewicht 3,0518 g wurde durch Wägung auf 5 Präparate aufgeteilt und diese wurden gemessen. Das Kleinste davon enthielt 0,278 g, das Größte 0,785 g Radium-Element, und der Gesamtgehalt aller fünf Präparate an Radium betrug 1,896 g Radium-Element. Dem Gewichte nach enthielt also das ursprüngliche Präparat 62,12 Proz. Radium-Element oder 81,62 Proz. Radiumchlorid. Die Extremwerte des prozentuellen Gehaltes an Radium-

1) Meyer-Schweidler, Radioaktivität. 2. Aufl. S. 234, 1927.

Nummer des Präparates	Gewicht des Präparates in mg	Absoluter Gehalt an Radium-Element in mg	Gehalt an Radium-Element in Gewichts-Proz. des Präparates
1.	7,5 mg $RaBaCl_2$	4,59 mg Rad.-Elem.	59,87 Proz. Rad.-Elem.
2.	8,3 „	5,19 „	62,53 „
3.	8,1 „	4,58 „	56,54 „
4.	9,1 „	5,80 „	63,73 „
5.	9,7 „	5,70 „	58,76 „
6.	8,5 „	5,34 „	62,82 „
7.	8,1 „	4,94 „	60,98 „
8.	8,4 „	5,24 „	62,38 „
9.	8,8 „	5,32 „	60,45 „
10.	8,8 „	5,27 „	59,88 „
11.	16,5 „	9,98 „	60,48 „
12.	16,5 „	10,20 „	61,28 „
13.	16,6 „	9,99 „	60,18 „
14.	16,2 „	9,68 „	59,75 „
15.	16,6 „	10,05 „	60,54 „
16.	16,2 „	9,69 „	59,81 „
17.	16,7 „	10,10 „	60,48 „
18.	16,7 „	10,20 „	61,08 „
19.	16,4 „	9,91 „	60,42 „
20.	16,4 „	9,96 „	60,73 „
21.	41,5 „	25,60 „	61,69 „
22.	41,9 „	25,00 „	59,66 „
23.	41,9 „	26,10 „	62,29 „
24.	41,2 „	25,60 „	62,13 „
25.	83,5 „	52,00 „	62,27 „
26.	80,0 „	56,60 „	70,75 „
Summe:	580,1 mg $RaBaCl_2$	362,63 mg Rad.-Elem.	

Element bei den einzelnen Präparaten waren 61,61 Proz. und 62,55 Proz.

In beiden erwähnten Fällen kann man die ursprünglichen Präparate als praktisch homogen ansehen, wobei das Präparat sub. II., wo die einzelnen Mengen des aufgeteilten Präparates größer sind als bei Präparat I., eine ersichtlich höhere Homogenität aufweist.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich bei einer wesentlichen Herabsetzung des Gewichtes der Teilmengen, wie das folgende Beispiel beweist. Eines von den fünf, durch Auswägung des Präparates sub. II. entstandenen Präparates wurde nach 18 Monaten auf weitere 26 Präparate unterteilt. Das ursprüngliche Präparat wog 0,5808 g und enthielt 0,359 g Radium-Element oder 61,81 Proz. Radium-Element. Seine Konzentration in bezug auf Radiumchlorid war in diesem Falle 81,21 Proz.

Die Ergebnisse der Wägung und Messung der einzelnen Präparate sind in der obenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Auf Grund der Angaben der Tabelle über das Gesamtgewicht aller Präparate als Summe der einzelnen Gewichte der Teilpräparate einerseits und über den auf gleiche Art ermittelten Gesamtgehalt an Radium-Element andererseits ergibt sich eine mittlere Konzentration des Radium-Elementes mit 62,51 Proz. des Gesamtgewichtes. Diese Zahl weicht vom ursprünglichen Wert des nicht ausgeteilten Präparates nur um 0,7 Proz. ab, also ganz unwesentlich.

Ganz andere Verhältnisse jedoch weisen die einzelnen Präparate in der Tabelle auf, wo beim Präparat Nr. 3 eine Gewichtskonzentration von 56,54 Proz. besteht, während sie beim Präparat Nr. 26 70,75 Proz. beträgt. Dabei wurde das Ausgangspräparat sub. II. auf die übliche Art hergestellt; d. h. nach der letzten Kristallisation wurden die Kristalle des Radium-Barium-Chlorides aufgelöst in gesättigter Lösung, diese wurde eingedampft und das Salz gründlich getrocknet und durch sorgfältige Verreibung gut gemischt. Die Genauigkeit der Wägung betrug in allen Fällen mindestens $\pm$ 0,1 mg, die Genauigkeit der Messung des Gehaltes an Radium-Element mit γ-Strahlung war $\pm$ 0,5 Proz. Der etwas größere Gehalt, der sich in der Summe der 26 Präparate (362,63 mg Radium-Element) im Vergleich mit dem ursprünglichen Wert (359 mg Radium-Element) ergibt, läßt sich mit der geringeren inneren Absorption der kleineren Präparate erklären, bei welchen die Messung mit einem Standard von Gehalt 10,17 mg vorgenommen wurde, während das bei der Messung des ganzen Präparates benützte Standard 112,4 mg enthielt. Trotz dieser geringen Abweichung überschreiten beide Werte nicht die Grenzen der angegebenen Genauigkeit.

Als Summe der Gewichte aller 26 Präparate wurde der Wert von 0,5801 g gegenüber dem ursprünglichen Wert des noch nicht aufgeteilten Präparates von 0,5808 g gefunden, woraus zu schließen ist, daß die chemische Transformation des Präparates auch nach 18 Mo-

naten gänzlich vernachlässigt werden kann. Die bei den einzelnen Präparaten der vorliegenden Serien festgestellte bedeutende Unhomogenität ist somit hauptsächlich der Unhomogenität der ursprünglichen Kristalle des Radium-Barium-Chlorides zuzuschreiben. Im Verlaufe der durch Abkühlung der Mutterlauge verursachten Kristallbildung entstehen anscheinend verschiedene Veränderungen der physikalischen Bedingungen, welche für das Ausscheiden des Radiumchlorides bzw. des Bariumchlorides maßgebend sind, was eine Unhomogenität in den einzelnen Schichten der Kristalle herbeiführen kann, die als Gemenge beider Chloride entstehen. Auch das Eindampfen der endgültigen gesättigten Lösung kann einen weiteren Einfluß auf die Homogenität des Radiumsalzes üben. Die Unhomogenität der Radiumpräparate ist somit eine vorwiegend primäre Eigenschaft und entsteht bei der Konzentration des Radiumchlorides. Sekundäre Effekte — wie etwa die Oxydation der Radiumsalze infolge chemischer Wirkung der radioaktiven Strahlung — können zumindest in einem Zeitraum, der weniger als $1^1/_2$ Jahre beträgt, nur unscheinbare Veränderungen der Homogenität stark konzentrierter Radiumpräparate verursachen.

Für die Praxis haben die festgestellten Ursachen der Unhomogenität von Radiumpräparaten die Bedeutung, daß es beim Füllen von Radiophoren mit kleinen Quanten von Radiumsalzen selten möglich ist, die vorgeschriebene Menge mit einer größeren Genauigkeit als $\pm$ 10 Proz. zu verbürgen.

Prag, Staatliches Radiologisches Institut, Joachimsthal, Staatl. Radiumfabrik. Im Februar 1932.

(Eingegangen 27. Februar 1932.)

Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle.

V. Bestimmung der elektrooptischen Kerrkonstante des Nitrobenzols ($\lambda = 5461$ ÅE).

Von F. Hehlgans.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

A. Vorliegende Arbeiten.

In den früheren „Beiträgen zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle“[1]) berichtete der Verf. über Untersuchungen der Feldverteilung und der Gültigkeit des Gesetzes von Kerr in der mit hohen Gleich- und Wechselspannungen belasteten Zelle unter besonderer Berücksichtigung des Reinheitsgrades des Nitrobenzols. Diese Untersuchungen bildeten die physikalische Grundlage und gaben die Veranlassung zu einer Bestimmung der elektrooptischen Kerrkonstante des Nitrobenzols, über die im folgenden berichtet wird. Damit hat die in dieser Zeitschrift veröffentlichte Aufsatzreihe über die Nitrobenzolkerrzelle ihren Abschluß erreicht.

In einer Arbeit, die nach Beendigung der folgenden Versuchsreihen erschien, hat Möller[1]) die Ergebnisse der bisherigen Bestimmungen der Kerrkonstante des Nitrobenzols, die in ihren Zahlenwerten untereinander stark schwanken, kritisch zusammengestellt und die Resultate eigener Messungen veröffentlicht. Er zeigte, daß die bisherigen Resultate deswegen unsicher sind, weil der Reinheitsgrad, die Feldverteilung und die wahre Temperatur des Nitrobenzols zu wenig berücksichtigt wurden.

Möller selbst maß bei möglichster Ausschaltung der angeführten Fehlerquellen für die Kerrkonstante des Nitrobenzols den Wert[2]) $B = 3{,}74 \cdot 10^{-5}$ el. stat. C.G.S.-Einheiten ($\lambda = 5461$ ÅE, Temperatur: 20° C), der zweifellos als bester bisher bekannter Wert anzusehen ist. Trotzdem dürfte auch dieser Wert noch eine Fehlergrenze haben, die den vom Autor geschätzten Betrag von 0,8 Proz. übersteigt; denn die von ihm beobachteten Inhomogenitäten der Feldverteilung in der Zelle[3]) lassen nach den Untersuchungen Möllers[4]) und des Verfassers[5]) einen beträchtlichen Einfluß auf den Wert der Kerrkonstante erwarten.

Da ich meine Messungen mit sehr reinen Nitrobenzolproben durchführte, die auch bei stärkster elektrischer Beanspruchung stets nur Abweichungen unter 1 Proz. von der homogenen Feldverteilung in der Kerrzelle zeigten (I, III), erschien mir die Veröffentlichung meiner Messungen trotz der Möllerschen Untersuchung nicht überflüssig. Auch unterscheiden sich die Meßmethoden der beiden Arbeiten grundsätzlich. Die von Möller ausgearbeiteten Methoden[6]) laufen alle auf eine Bestimmung der Gesichtsfeldaufhellung im Raum zwischen den Kerrzellenelektroden hinaus. Demgegenüber wurde in meiner Untersuchung der Gangunterschied des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles in der Kerrzelle mittels eines

1) Mit den Nummern I bis IV werden folgende Arbeiten zitiert: I, Physik. Zeitschr. **32**, 718, 1931; II, **32**, 803, 1931; III, **32**, 951, 1931; IV, **32**, 971, 1931.

1) R. Möller, Physik. Zeitschr. **32**, 698, 1931.
2) R. Möller, a. a. O. 713, 714.
3) R. Möller, a. a. O. Fig. 13—17.
4) R. Möller, a. a. O. 714.
5) Eine ausführliche Veröffentlichung des Verfassers über diesen Gegenstand erfolgt demnächst an anderer Stelle.
6) R. Möller, a. a. O. S. 704 ff.

Babinetkompensators und durch lichtelektrische Aufnahme der statischen Lichtspannungskennlinie bestimmt.

B. Prinzip der Meßmethode.

Das Gesetz von Kerr für den Gangunterschied φ des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles, die beim Durchgang linearpolarisierten Lichtes durch elektrisch doppelbrechende Flüssigkeiten unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes von der Stärke E auftreten, lautet:

$$\varphi = B \cdot l \cdot E^2, \qquad (1)$$

wenn l die Strecke der Einwirkung des elektrischen Feldes bezeichnet. Die Konstante B ist die Kerrkonstante, deren Zahlenwert für ein bestimmtes Medium die Größe der elektrischen Doppelbrechung bei der Einheit des Lichtweges l und der Feldstärke E angibt. Für B gilt demnach:

$$B = \left[\frac{\varphi}{E^2}\right] \cdot \frac{1}{l}. \qquad (2)$$

Zur Bestimmung der Kerrkonstante B benutzt man einen Kondensator mit rechteckigen, parallelen Elektrodenplatten, den Kerrkondensator. Dabei ist für die Feldstärke E der Quotient aus der angelegten Spannung V und dem Elektrodenabstand a einzusetzen, wobei natürlich die Voraussetzung eines linearen Spannungsabfalles zwischen den Platten (homogene Feldverteilung) erfüllt sein muß. Frühere Untersuchungen (I) bis (IV) zeigten, daß bei den von mir verwendeten Nitrobenzolproben eine homogene Feldverteilung mit aller erstrebenswerten Genauigkeit gewährleistet war. Der Lichtweg l ist durch die Ausdehnung L der Kondensatorplatten in Richtung des Lichtweges gegeben, doch nur angenähert; denn für eine genaue Bestimmung der Kerrkonstante B ist das Abklingen des elektrischen Feldes am Rande der Kondensatorplatten zu berücksichtigen. Demgemäß setzt sich der „wahre" Lichtweg l zusammen aus der geometrischen Abmessung L des Kerrkondensators in Richtung des Lichtdurchganges und einem additiven Glied ΔL, das von Lemoine[1]) und Chaumont[2]) für verschiedene Abmessungen des Kerrkondensators berechnet wurde. Für meine Messungen benutzte ich eine Beziehung für l von Chaumont; diese lautet:

$$l = L + \Delta L = L + \frac{a}{\pi}\left[1 + \frac{d}{a} \cdot \log\left(1 + \frac{a}{d}\right)\right] \qquad (3)$$

d ist die Dicke und a der Abstand der Elektrodenplatten.

1) J. Lemoine, C. R. **122**, 835, 1896.
2) L. Chaumont, Ann. d. Physique **5**, 17, 1916.

Die letzte Größe, die wir noch kennen müssen, um die Kerrkonstante B ausrechnen zu können, ist der Gangunterschied φ, bei dessen Bestimmung ich zwei verschiedene Methoden anwendete.

Bei der ersten Methode bestimmte ich den Gangunterschied φ in Abhängigkeit von der Feldstärke E und erhielt aus einer Anzahl derartiger Messungen einen genauen Mittelwert für $\left[\frac{\varphi}{E^2}\right]$, den ich der Berechnung der Kerrkonstante B zugrunde legte. Zur Messung des Gangunterschiedes φ bediente ich mich dabei eines Babinetkompensators. Die Streifenverschiebung des Babinetkompensators bei elektrisch belasteter Kerrzelle gegenüber der Lage des Streifensystemes bei elektrisch unbelasteter Kerrzelle (gemessen in Streifenabständen) ist nach der Theorie des Babinetkompensators gleich dem in der Zelle erreichten Gangunterschied (gemessen in Lichtwellenlängen). Wie früher gezeigt wurde (II) (IV), ist die Babinetmethode sowohl bei elektrostatischen als auch bei elektrischen Wechselfeldern anwendbar.

Bei der zweiten Methode bestimmte ich das Verhältnis $\left[\frac{\varphi}{E^2}\right]$ in der Weise, daß ich für den Gangunterschied φ einen bestimmten Wert, nämlich $1/2$, wählte und die zugehörige Feldstärke $E_{(\varphi=1/2)}$ aufsuchte. Das geschah nach der Methode der Lichtspannungskennlinie. Die Gesamtlichtmenge J, die bei gekreuzten Nikols aus der Kerrzelle austritt, ist gegeben durch den Ausdruck:

$$J = J_0 \cdot \sin^2 \pi\varphi = J_0 \cdot \sin^2 [\pi B \cdot l \cdot E^2]. \qquad (4)$$

Bei stetigem Anstieg der Feldstärke E, vom Werte Null beginnend, wird das Maximum der austretenden Lichtmenge ($J = J_0$) zum ersten Male bei der Feldstärke $E_{(\varphi=1/2)}$ erreicht, für die der Gangunterschied $\varphi = 1/2$ ist. Durch Bestimmung dieses Lichtmaximums erhielt ich ein Wertepaar für φ und E, nämlich $\varphi = 1/2$ und $E = E_{(\varphi=1/2)}$, woraus sich die Kerrkonstante B mit großer Genauigkeit berechnen ließ. Die Bestimmung der Kerrkonstante konnte in diesem Falle aus nur einem Wertepaar von φ und E erfolgen, weil zur Ermittlung von $E_{(\varphi=1/2)}$ folgender Weg eingeschlagen wurde. Die durch Gleichung (4) gegebene periodische Funktion J von E nimmt bei Beschränkung auf den Bereich $E = O$ bis $E = E_{(\varphi=1/2)}\sqrt{2}$ für je zwei Werte E_1 und E_2 gleiche Werte an. Derartige Werte E_1 und E_2 sind miteinander verbunden durch die Gleichung:

$$E^2_{(\varphi=1/2)} = 1/2\,[E_1^2 + E_2^2]. \qquad (5)$$

Bei Aufnahme der statischen Lichtspannungskennlinie einer Kerrzelle mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle ergeben sich entweder unmittelbar als Meßwerte oder als Interpolationswerte im

weitgehend geradlinigen Teil der Kurvenäste der Kennlinie derartige Wertepaare (E_1, E_2), aus denen nach Gleichung (5) die Feldstärke $E_{(q=1/2)}$ und daraus weiter die Kerrkonstante B mit großer Genauigkeit berechnet werden konnte.

C. Versuchsanordnung und Meßgang.

I. Die Kerrzelle.

Der allgemeine Aufbau der verwendeten Kerrzelle wurde bereits früher eingehend beschrieben (II). Da sowohl die Dicke der Elektrodenplatten und ihre Ausdehnung in Richtung des Lichtweges als auch der Elektrodenabstand in die Bestimmungsgleichungen für die Kerrkonstante eingehen, wurde größte Sorgfalt auf den sauberen Zusammenbau der Zelle und die genaue Messung ihrer Abmessungen verwendet.

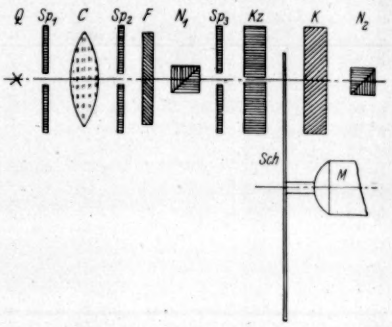
Die den Elektrodenabstand bestimmenden Zwischenplättchen wurden aus demselben Quarzplättchen, die Elektrodenplatten aus der gleichen Reinnickelplatte geschnitten (II). Die Ebenheit der Elektrodenflächen und der Planparallelismus der Flächen der Abstandsplättchen wurden optisch nach der Methode der Haidingerschen Ringe[1]) geprüft. In der gleichen Weise erfolgte nach dem Zusammenbau der Zelle die Prüfung der Ebenheit der Lichtaustrittsflächen des Kerrkondensators, wodurch die genaue Justage der Elektrodenplatten sichergestellt wurde.

Die Dicke d der Elektrodenplatten und ihre Ausdehnung L in Richtung des Lichtweges wurden vor dem Zusammenbau der Zelle mit dem Dickenmesser nach Abbe[2]) gemessen. Der Elektrodenabstand a wurde nach dem Zusammenbau der Zelle zu ihren beiden Seiten mit dem Mikroskop gemessen. Die Daten der fertigen Zelle waren:

Dicke der Elektrodenplatten $d = 3{,}005 \pm 0{,}001$ mm,
Elektrodenabstand $a = 1{,}055 \pm 0{,}003$ mm,
Lichtweg im Kerrkondensator $L = 15{,}145 \pm 0{,}001$ mm,
nach Gleichung (3) korrigierter Lichtweg $l = 15{,}768 \pm 0{,}005$ mm.

II. Die übrige Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung zerfiel in einen optischen und in einen elektrischen Teil. Die beigegebene Fig. zeigt schematisch die optische Anordnung, die mit geringen Unterschieden die gleiche war bei den Versuchen nach der Babinetmethode und nach der Methode der Lichtspannungskennlinie. Aus dem Licht der Quarzquecksilberdampflampe Q wird durch das Monochromatfilter F die grüne Hg-Linie ausgesondert, und mittels der Spalte Sp_1 bis Sp_3 und des Kondensors C wird ein schmales, weitgehend paralleles Lichtbüschel erzeugt. Der Spalt Sp_1 befindet sich in der Brennebene des Kondensors C. Das Lichtbüschel durchsetzt der Reihe nach den Polarisator N_1, die Kerrzelle Kz, den Babinetkompensator K und den Analysatornikol N_2. Bei den



Schema der optischen Anordnung.

Versuchen mit Wechselspannungen ist zwischen dem Kompensator K und der Kerrzelle K_2 die Schlitzscheibe Sch eingeschoben, die auf der Welle des Synchronmotors M befestigt war und zur Beobachtung eines definierten Phasenausschnittes der periodischen Änderung des Gangunterschiedes diente. Bei der Aufnahme der statischen Lichtspannungskennlinie wurde der Kompensator K aus der Anordnung entfernt und das Gesamtlicht der Kerrzelle auf eine edelgasgefüllte Kaliumphotozelle geworfen, mit der außer einem Schutzwiderstand von 0,5 Meg Ω ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer in Reihe geschaltet war. Durch Vorversuche wurde gezeigt, daß zwischen dem Photostrom und der auffallenden Lichtmenge für die verwendete Lichtquelle und die in Frage kommenden Lichtintensitäten Proportionalität bestand. Die Einzelteile der Anordnung, ihre Justage und Eichung sowie die Art der Lichtbildaufnahmen der Babinetinterferenzen und die Temperaturkontrolle in der Kerrzelle mittels eines von der P. T. Reichsanstalt geeichten Thermometers wurden schon früher ausführlich beschrieben [(II) und (IV)].

Als Gleichspannungsquelle wurde eine Batterie von 5 kV in Verbindung mit einer Spannungsteilerschaltung verwendet. Die Spannungsmessung erfolgte in den Bereichen bis 1,5 kV, 3 kV und 5 kV mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 2,5 V, $\pm$ 5 V bzw. $\pm$ 8 V. Bei den Versuchen mit Wechselspannungen wurde der Synchron-

1) Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. S. 306, 15. Aufl. Leipzig 1927.
2) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. **2**, 70, Berlin 1926.

motor M (s. die Fig.) unmittelbar vom 50 ~ Netz des Institutes betrieben, das gleichzeitig über Hochspannungstransformatoren die Kerrzellenspannungen lieferte, deren stetige Regulierung durch veränderliche Ohmsche Belastung auf der Primärseite der Transformatoren erfolgte. Als Spannungsmesser dienten elektrostatische Instrumente für die Bereiche bis 1,5 kV bzw. 5 kV mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 5 V bzw. $\pm$ 20 V. Die Eichung der Spannungsmesser ergab, daß ihre Angaben stets innerhalb der Ablesegenauigkeit die gleichen waren. Die stroboskopische Beobachtung der Babinetinterferenzen bei konstantem Phasenausschnitt in unmittelbarer Nachbarschaft des Durchganges der Wechselspannung durch ihren Scheitelpunkt wurde bereits früher erörtert (IV). Durch besondere Vorversuche wurde jedesmal festgestellt, daß die Messungen in dem angegebenen Bereich erfolgten.

III. Meßgang.

Mit zwei Füllungen der Zelle wurden je eine Haupt- und eine Kontrollmessung durchgeführt, so daß also nach jeder Methode vier Meßreihen, zusammen zwölf Meßreihen aufgenommen wurden.

Bei den Versuchen nach der Babinetmethode wurden vor und nach jeder Lichtbildaufnahme die Spannung und die Temperatur abgelesen. Die Ausmessung der Lichtbildaufnahmen erfolgte wie früher [(II) und (IV)] mit einem Komparator in der Weise, daß die Streifenabstände bei allen Aufnahmen einer Versuchsreihe und bei jeder Aufnahme für vier verschiedene Punkte des Nullstreifens des Babinetkompensators und zweitens die Streifenverschiebungen für jede Aufnahme gleichfalls an vier Punkten des Nullstreifens gemessen wurden. Die Streifenverschiebungen wurden auf 20° C reduziert.

Bei den Versuchen nach der Methode der Lichtspannungskennlinie wurden die Kerrzellenspannung, der Photostrom und die Temperatur abgelesen, letztere erwies sich infolge des hohen Eigenwiderstandes der Zelle und der Kürze der zur Messung benötigten Zeit innerhalb der Ablesegenauigkeit stets konstant.

D. Genauigkeit und Ergebnisse der Messungen.

I. Meßgenauigkeit.

Die zu beachtenden Fehlerquellen waren bei allen Meßmethoden im wesentlichen die gleichen. Der wahrscheinliche Fehler bei der Einzelbestimmung der Kerrkonstante B, der durch die Meßgenauigkeit der Lichtweglänge l und des Elektrodenabstandes a hervorgerufen wurde, war $\pm$ 0,5 Proz., wobei die durch Temperaturveränderungen möglichen Längenveränderungen bereits berücksichtigt sind. Da alle Versuche mit der grünen Hg-Linie ausgeführt wurden, schied die Dispersion des Kerreffekts als beachtliche Fehlerquelle aus. Dagegen mußte die Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes berücksichtigt werden, und zwar war nach den zuverlässigen Messungen von Szivessy[1]) im Bereich von 6,3 bis 25,5° C eine Abnahme der Kerrkonstante um 1,65 Proz. pro Grad C bei steigender Temperatur anzusetzen. Streng genommen hätte die Temperaturmessung stets im Raume zwischen den Kerrzellenelektroden erfolgen müssen, jedoch zeigten Vorversuche, deren Ergebnis sich auch bei Möller[2]) bestätigt findet, daß die Temperaturen unmittelbar unter und über dem Kerrzellenspalt stets die gleichen waren, so daß auf Temperaturgleichheit im Raume zwischen den Elektroden und in ihrer nächsten Umgebung geschlossen werden mußte. Da die Temperatur auf 0,1° C genau abgelesen wurde, betrug der durch die Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes hervorgerufene Fehler $\pm$ 0,2 Proz. Der Einfluß von Verunreinigungen des Nitrobenzols auf den Wert seiner Kerrkonstante konnte bei allen Versuchen vernachlässigt werden, da die Babinetinterferenzaufnahmen keine meßbaren Abweichungen vom homogenen Feldverlauf feststellen ließen.

Bei den Versuchen nach der Babinetmethode konnte bei Verwendung von Gleichspannungen der Gangunterschied aus der Streifenverschiebung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 Proz., bei Verwendung von Wechselspannungen dagegen nur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 Proz. bestimmt werden, da im letzteren Falle infolge der stroboskopischen Beobachtungsweise die Interferenzaufnahmen nicht ganz so scharf durchgezeichnet waren wie bei den Gleichspannungsversuchen. Die Meßgenauigkeit der Kerrzellenspannung betrug bei der Babinetmethode mit Gleichspannungen $\pm$ 0,2 Proz., bei der Babinetmethode mit Wechselspannungen $\pm$ 0,3 Proz. und bei der Methode der Lichtspannungskennlinie konnte die Feldstärke $E_{(\varphi=1/4)}$ auf mindestens $\pm$ 0,2 Proz. genau bestimmt werden.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß die Einzelbestimmung der Kerrkonstante noch mit folgenden wahrscheinlichen Fehlern behaftet war: bei der Babinetmethode mit Gleichspannungen $\pm$ 1,2 Proz., mit Wechselspannungen $\pm$ 1,6 Proz. und bei der Methode der Lichtspannungskennlinie: $\pm$ 1,1 Proz. Diese Fehlergrenzen lassen sich durch Mittelwertbildung aus einer Reihe von Einzelmessungen nicht mehr wesentlich einengen.

1) G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **2**, 30, 1920.
2) R. Möller, a. a. O. S. 704.

II. Meßergebnisse.

Die Tabelle I zeigt die Resultate einer Meßreihe mit Gleichspannungen nach der Methode der Babinetinterferenzen. In den aufeinanderfolgenden Spalten sind aufgeführt: Die Feldstärken in kV/cm, die Gangunterschiede bei 20° C in Wellenlängen und die daraus für die Kerrkonstante B bei 20° C berechneten Werte in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten. Die letzte angegebene Stelle der Feldstärken und der Gangunterschiede sind rechnerisch um die Einheit unsicher. In der letzten Spalte der Tabelle steht der Mittelwert der Kerrkonstante, der sich bei dieser Meßreihe für eine Temperatur von 20° C ergab.

Tabelle I.

Eine Versuchsreihe nach der Babinetmethode mit Gleichspannungen.

Feldstärke (kV/cm)	Gangunterschied bei 20°C	Kerrkonstante B bei 20° C	Mittelwert B_m
9,97	0,0638	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	
13,98	0,1318	$3{,}85 \cdot 10^{-5}$	
19,95	0,2676	$3{,}84 \cdot 10^{-5}$	
25,12	0,4319	$3{,}91 \cdot 10^{-5}$	$3{,}871 \cdot 10^{-5}$
30,33	0,6211	$3{,}86 \cdot 10^{-5}$	
36,87	0,9232	$3{,}88 \cdot 10^{-5}$	
43,14	1,2579	$3{,}86 \cdot 10^{-5}$	
46,64	1,4793	$3{,}87 \cdot 10^{-5}$	

Bei den vier Meßreihen nach der Babinetmethode mit Gleichspannungen ergaben sich folgende Mittelwerte der Kerrkonstante B bei 20° C aus den Einzelmeßreihen:

$3{,}871 \cdot 10^{-5}$ $3{,}849 \cdot 10^{-5}$ $3{,}860 \cdot 10^{-5}$ $3{,}862 \cdot 10^{-5}$

Gesamtmittel: $B = 3{,}86 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.

In der gleichen Weise ergaben die Messungen nach der Babinetmethode mit Wechselspannungen folgende Mittelwerte der Einzelmeßreihen für die Kerrkonstante bei 20° C.

$3{,}853 \cdot 10^{-5}$ $3{,}850 \cdot 10^{-5}$ $3{,}857 \cdot 10^{-5}$ $3{,}848 \cdot 10^{-5}$

Gesamtmittel: $B = 3{,}85 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.

Endlich ergaben die Messungen nach der Methode der Lichtspannungskennlinie folgende Werte für die Kerrkonstante:

$3{,}872 \cdot 10^{-5}$ $3{,}861 \cdot 10^{-5}$ $3{,}857 \cdot 10^{-5}$ $3{,}859 \cdot 10^{-5}$

Gesamtmittel: $B = 3{,}86 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.

Die Gesamtmittelwerte nach der Babinetmethode mit Gleich- bzw. mit Wechselspannungen sind noch mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 1,0 Proz. bzw. $\pm$ 1,5 Proz., der Mittelwert nach der Methode der Lichtspannungskennlinie ist noch mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,9 Proz. behaftet. Bei der Babinetmethode war die Messung der Gangunterschiede um so genauer, je größer die angewendeten Feldstärken waren. Die Mittelwerte nach der Babinetmethode mit Wechselspannungen lagen durchweg etwas tiefer als die entsprechenden nach der Gleichspannungsmethode. Der Grund dazu ist in der Kurvenform der angewendeten Wechselspannung, der Ungenauigkeit der Phaseneinstellung und der endlichen Breite des Abtastschlitzes zu suchen. Die Methode der Lichtspannungskennlinie ist die relativ genaueste der angewendeten Methoden, doch liegen auch die nach der Babinetmethode gefundenen Endresultate noch innerhalb der Meßgenauigkeit des Endwertes der erstgenannten Methode. Die Ausdehnung der Untersuchung nach der Seite höherer Feldstärken erübrigt sich, da frühere Untersuchungen [(II) und (IV)] gezeigt hatten, daß bei den hier verwendeten Präparaten das Gesetz von Kerr bis zu Feldstärken von 150 kV/cm bei Gleich- und Wechselspannungen seine Gültigkeit behält.

Die Vermutung Möllers[1]), daß der von ihm gefundene Meßwert der Kerrkonstante des Nitrobenzols ($3{,}74 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.) nicht mehr wesentlich überschritten werden würde, ist durch die vorliegende Untersuchung bestätigt worden. Immerhin liegt der aus den vorstehenden Versuchen folgende Meßwert ($3{,}86 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.) noch um 3 Proz. höher als der Wert Möllers. Diese Abweichung liegt außerhalb des Meßfehlers der beiden Untersuchungen und findet ihre Begründung in der größeren Reinheit des hier verwendeten Präparates.

E. Zusammenfassung.

Um die Kerrkonstante bestgereinigten Nitrobenzols bei 20° C und einer Lichtwellenlänge $\lambda = 5461$ ÅE zu ermitteln, wurden Aufnahmen der Streifenverschiebung eines Babinetkompensators unter Verwendung von Gleich- und Wechselspannungen und der statischen Lichtspannungskennlinie einer Kerrzelle gemacht. Bei guter Übereinstimmung der nach den einzelnen Methoden erhaltenen Meßwerte ergab sich als bester Wert der Kerrkonstante $B = 3{,}86 \cdot 10^{-5}$ elektrost. C.G.S.-Einheiten und einen wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,9 Proz.

1) R. Möller, a. a. O. S. 717.

(Eingegangen 5. März 1932.)

Über Assoziation in Dipolflüssigkeiten.

Von J. Malsch.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß Debyes Dipoltheorie, die in Gasen quantitativ die dielektrischen Erscheinungen wiederzugeben vermag, prinzipiell auch auf Flüssigkeiten anwendbar ist. Daß dabei im einzelnen Abweichungen von der Theorie beobachtet werden, ist nicht weiter verwunderlich, da die Theorie auf sehr einfachen und klaren Grundlagen aufgebaut ist, die wir in Flüssigkeiten nicht immer voraussetzen dürfen. Der Hauptunterschied zwischen Gasen und Flüssigkeiten beruht auf dem sehr verschieden großen Abstand der Moleküle voneinander: während in Gasen die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle sehr gering ist, kann sie in Flüssigkeiten beträchtlich sein. In diesem Fall sind die Voraussetzungen für die Theorie Debyes nicht mehr erfüllt. Man bezeichnet die Wechselwirkung sehr benachbarter Moleküle auch als Assoziation, wobei die Frage, wie man sich die Assoziation im einzelnen vorstellt, für das Folgende nicht erörtert zu werden braucht[1]).

In erster Näherung läßt sich die Einwirkung der Nachbarmoleküle bekanntlich berücksichtigen, indem man für die auf eine Ladung e in dem betrachteten Molekül wirkende Kraft nicht $e \cdot \mathfrak{E}$, sondern $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ setzt ($\mathfrak{E}$ = Feldstärke, $\mathfrak{P}$ = Polarisation = elektrisches Moment der Volumeneinheit). Dieser Ansatz liegt auch der Dipoltheorie zu Grunde, die dadurch zu einfachen und klaren Resultaten führt.

H. A. Lorentz[2]) geht von einem noch allgemeineren Ansatz aus, indem er schreibt:

$$\mathfrak{F} = e \cdot \left[\left(\mathfrak{E} + 4\pi\left(\frac{1}{3} + s\right) \cdot \mathfrak{P}\right)\right]$$
$$= e\left[\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}(1 + \nu) \cdot \mathfrak{P}\right)\right].$$

Der Sinn des Zusatzgliedes: $4\pi e \cdot s \cdot \mathfrak{P}$ ist bekanntlich folgender: wir denken uns um das betrachtete Molekül eine kleine Kugel geschlagen und alle übrigen Moleküle aus dieser Kugel entfernt. Die Kraft, die dann an der Stelle unseres Moleküls an der Ladung e angreift, ist: $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$.

Die Zusatzkraft: $4\pi e \cdot s\mathfrak{P}$ kann dann als von der Mitwirkung der Moleküle in der Kugel herrührend, also in unserem Sinne als Assoziationswirkung gedeutet werden. Es läßt sich leicht zeigen, daß s bei völlig regelloser Anordnung der Dipole in der Kugel verschwindet. Im folgenden soll indessen nur beiläufig auf die theoretische Deutung der Größe s eingegangen werden[1]), wir wollen hier lediglich zeigen, daß die formale Einführung dieses Lorentzschen Zusatzgliedes[2]) es gestattet, eine Reihe von Beobachtungen quantitativ miteinander in Beziehung zu setzen, deren Deutung bisher nur ganz allgemein durch den Begriff der Assoziation versucht worden ist. Als wesentliche Eigenschaften der Dipolflüssigkeiten, über die eine Reihe sorgfältiger Beobachtungen neueren Datums vorliegen, sollen besprochen werden:

1. Die aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten (D.-K.) gewonnenen Werte der Molekularpolarisation, insbesondere ihre Temperaturabhängigkeit[3]).
2. Die Abhängigkeit der D.-K. von der elektrischen Feldstärke[4]),
3. die Abhängigkeit der D.-K. von der Frequenz[5]).

Als typische Substanzen mit verschieden starker Assoziation sollen betrachtet werden: Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Wasser, für die ein umfangreiches Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht.

Ein Blick auf die experimentellen Arbeiten über die oben angegebenen drei Eigenschaften lehrt, daß sie durch die Assoziationserscheinungen sehr verschieden beeinflußt werden: es ist be-

---

1) Vgl. hierzu die Berichte von H. Sack und L. Estermann, Ergebnisse der exakten Naturwiss. Bd. 8, 1929 und die Arbeiten von G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **14**, 97, 1931; **16**, 249, 1932, in denen aus der Messung der Kerr-Konstanten auf die Assoziation in Flüssigkeiten geschlossen wird.

2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880; vgl. auch M. Abraham, Theorie d. Elektrizität **2**, 243, 1920 (4. Aufl.).

1) In dieser Richtung liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, übersichtliche Darstellungen findet man z. B. bei H. Sack und L. Estermann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. **8**, 1929; vgl. hierzu auch: F. G. Keyes und J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 202, 1931.

2) Die zahlenmäßige Einführung eines solchen Zusatzgliedes ist in speziellen Fällen schon des öfteren versucht (Literaturangaben siehe bei Sack und Estermann, l. c.), aber von theoretischer Seite bisher abgelehnt worden (vgl. P. Debye, Polare Molekeln, S. 8, 1929).

3) Die im folgenden benutzten Zahlenangaben sind den hier angeführten Arbeiten entnommen: a) C. P. Smyth and W. N. Stoops: Journ. Am. chem. Soc. **51**, 3312, 1929 (Äthyl- und Butylalkohol), b) S. I. Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 419, 1927 (Propylalkohol), c) L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925 (Wasser).

4) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **30**, 837, 1929.

5) S. I. Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 419, 1927, J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 19, 1932; Ann. d. Phys. (5) **12**, 865, 1932.

kannt, daß die Berechnung der Molekularpolarisation nach Messungen der D.-K. einerseits und nach der Dipoltheorie andererseits zu ganz verschiedenen Resultaten führt, ferner ist die Bestimmung von Dipolmomenten aus der Temperaturabhängigkeit der D.-K. nicht möglich, in vielen Fällen würde man sogar imaginäre Werte erhalten. Hier ist also der Assoziationseinfluß, insbesondere bei tiefen Temperaturen, beträchtlich. Noch wesentlich stärker macht sich die Assoziation im Verhalten der D.-K. in hohen elektrischen Feldern bemerkbar: beobachtet man doch z. B. beim Äthylalkohol und beim Wasser Effekte, die wesentlich kleiner, ja von ganz anderer Größenordnung sind, als man theoretisch erwarten sollte. Dagegen zeigt sich der Einfluß der Assoziation in den Erscheinungen der anomalen Dispersion nach neueren Arbeiten erst bei sehr beträchtlicher Assoziation. Da in den genannten drei Eigenschaften der Einfluß der Assoziation also sehr verschieden ist, sind sie für kritische Betrachtungen geeignet.

Formale Abänderung der Debyeschen Gleichungen für assoziierte Flüssigkeiten.

In den Debyeschen Gleichungen ersetzen wir also rein formal den Faktor $\frac{4\pi}{3}$ durch

$$f = \frac{4\pi}{3}(1+\nu).$$

Die Ausgangsgleichungen[1]) lauten:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\,\mathfrak{P} \tag{1a}$$

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}(1+\nu)\cdot\mathfrak{P} \tag{1b}$$

$$\varepsilon = \frac{d\,\mathfrak{D}}{d\,\mathfrak{E}} \tag{1c}$$

Ferner setzen wir $\mathfrak{P} = N' \cdot \mathfrak{m}$, wenn N' die Zahl der Moleküle im ccm ist; $\mathfrak{m}$ bedeutet demnach das mittlere Moment eines Moleküls.

Fall 1. Molekularpolarisation und Temperaturabhängigkeit der D.-K.

Für kleine Feldstärken kann ε als unabhängig von $\mathfrak{E}$ angesehen werden, also ist: $\mathfrak{D} = \varepsilon \cdot \mathfrak{E}$. Damit erhalten wir die Beziehung:

$$\mathfrak{F} = \frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}\left(1 + \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\nu\right)\cdot N'\mathfrak{m}. \tag{2}$$

Weiter liefert die Dipoltheorie den Zusammenhang:

$$\mathfrak{m} = \alpha\cdot\mathfrak{F} = \left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\cdot\mathfrak{F}. \tag{3}$$

1) Bei Debye, Polare Molekeln, steht statt $\mathfrak{P}$ das Zeichen $\mathfrak{J}$.

α nennt man bekanntlich die Polarisierbarkeit des Moleküls (vgl. P. Debye, Polare Molekeln). Aus (2) und (3) folgt die Formel:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{\frac{4\pi}{3}N'\alpha}{1-\nu\cdot\frac{4\pi}{3}N'\alpha}, \tag{4}$$

mit deren Hilfe wir aus den experimentell gefundenen ε-Werten ν als Funktion der Temperatur bestimmen können.

Im Fall 2, für hohe Felder, hat man nach Debye (vgl. auch Handb. d. Radiologie, Bd. 6) zu setzen:

$$\mathfrak{m} = \alpha\cdot\mathfrak{F} + (\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3)\cdot\mathfrak{F}^3. \tag{5}$$

In dieser Formel bedeuten Θ_1 und Θ_2 Parameter, die von der Struktur der Moleküle abhängen. Sie lassen sich aus der Größe des Kerreffekts abschätzen und ergeben sich meistens als klein gegen die Größe Θ_3, die sich berechnet zu:

$$\Theta_3 = \frac{1}{45}\frac{\mu^4}{k^3T^3} \approx \Theta.$$

Führen wir in diese Formel ein: $\mathfrak{m} = \frac{\mathfrak{D}-\mathfrak{E}}{4\pi N'}$ und $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{1+\nu}{3}(\mathfrak{D}-\mathfrak{E})$, so erhalten wir durch Differenzieren und mit Berücksichtigung der Definition $\varepsilon = \frac{d\,\mathfrak{D}}{d\,\mathfrak{E}}$:

$$\frac{\varepsilon-1}{4\pi N'} = \alpha\left[1 + \frac{1+\nu}{3}(\varepsilon-1)\right] + 3(\Theta_1+\Theta_2-\Theta_3)\left[1+\frac{1+\nu}{3}(\varepsilon-1)\right]\left[\mathfrak{E} + \frac{1+\nu}{3}(\mathfrak{D}-\mathfrak{E})\right]^2$$

Bezeichnen wir nun hier mit ε_0 die D.-K. für kleine Felder, so erhalten wir, wenn wir im Zusatzglied noch als Annäherung $\mathfrak{D} = \varepsilon_0\,\mathfrak{E}$ schreiben und berücksichtigen, daß für kleine Felder ($\mathfrak{E} = 0$) in Übereinstimmung mit (4) gilt:

$$\frac{\varepsilon_0-1}{4\pi N'} = \alpha\left(1 + \frac{1+\nu}{3}[\varepsilon_0-1]\right),$$

schließlich das Resultat:

$$\frac{\varepsilon-1}{4\pi N'} = \frac{\varepsilon_0-1}{4\pi N'}\,\frac{1+\frac{1+\nu}{3}(\varepsilon-1)}{1+\frac{1+\nu}{3}(\varepsilon_0-1)} + 3(\Theta_1+\Theta_2-\Theta_3)\left[1+\frac{1+\nu}{3}(\varepsilon_0-1)\right]\mathfrak{E}^2,$$

eine Gleichung, die sich nach ε aufgelöst schrei-

ber läßt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{4\pi N'}{27\,\varepsilon_0} (\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3)(\varepsilon_0 + 2)^4 \left(1 + \nu \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\right)\right)^4 \cdot (\mathfrak{E}^2) \right]. \tag{6}$$

Der Einfluß der Assoziation macht sich hier also in dem Faktor $\left[1 + \nu \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\right]^4$ geltend, er ist also recht beträchtlich.

Zur Umrechnung der Formeln Debyes im Fall 3, Frequenzabhängigkeit der D.-K., gehen wir wieder von der Formel (4) aus. Hier müssen wir berücksichtigen, daß infolge der Relaxationszeiten τ für die Dipole in schnellen Wechselfeldern der Wert von α komplex wird:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i w \tau} \tag{7}$$

τ hängt bei einfachen Annahmen über das Molekül im wesentlichen von dessen Radius a und der inneren Reibung η ab nach:

$$\tau = \frac{4\pi \eta\, a^3}{kT}.$$

Schreiben wir nun ε in der Form: $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, so ist sowohl ε' (D.-K. bei Hochfrequenz) als auch ε'' (Joulesche Wärme) der Beobachtung zugänglich. Wir berechnen ε' und ε'' aus Formel (4) durch Trennung in reellen und imaginären Teil. Zweckmäßigerweise führen wir zur Durchrechnung die Abkürzungen ein:

$$\frac{4\pi}{3} N' \alpha = \gamma + \frac{\delta}{1 + ix}, \quad x = w\tau. \tag{8}$$

Dann können wir schreiben:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\gamma + \delta + i\gamma x}{1 - \nu(\gamma + \delta) + ix(1 - \nu\gamma)},$$

und damit erhält man durch Gleichsetzen der reellen und imaginären Glieder:

$$\begin{aligned} \varepsilon' A + \varepsilon'' x \cdot B &= C \\ \varepsilon' \cdot x B - \varepsilon'' A &= x \cdot D \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen:

$$\begin{aligned} A &= 1 - (\gamma + \delta)(1 + \nu) \\ B &= 1 - \gamma(1 + \nu) \\ C &= 1 + (2 - \nu)(\gamma + \delta) \\ D &= 1 + (2 - \nu)\gamma \end{aligned}$$

Hieraus folgt sofort:

$$\varepsilon' = \frac{AC + BDx^2}{A^2 + B^2x^2}, \quad \varepsilon'' = x \cdot \frac{BC - AD}{A^2 + B^2x^2} \tag{9}$$

Da ε' für $x = 0$ in den Wert der statischen D.-K. ε, für $x = \infty$ in den Wert n^2 übergehen muß, findet man:

$$\varepsilon = \frac{C}{A}; \quad n^2 = \frac{D}{B},$$

und damit:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon + (n\,zx)^2}{1 + (zx)^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - n^2) \cdot zx}{1 + (zx)^2}, \tag{10}$$

wenn man noch setzt:

$$z = \frac{B}{A} = \frac{1 - \gamma(1 + \nu)}{1 - (\gamma + \delta)(1 + \nu)}. \tag{10a}$$

Der Ausdruck (10a) läßt sich bedeutend einfacher schreiben, wenn man bedenkt, daß für den statischen Fall ($x = 0$) die Gleichungen (4) und (8) übereinstimmen müssen, also die Beziehung gilt:

$$\frac{4\pi}{3} N' \alpha_{\text{stat.}} = \gamma + \delta = \frac{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}}{1 + \nu \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}}$$

und ferner entsprechend für $x = \infty$:

$$\frac{4\pi}{3} N' \alpha_{x=\infty} = \gamma = \frac{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}}{1 + \nu \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}}.$$

Setzt man diese Ausdrücke für $\gamma + \delta$ und γ in Gl. (10a) ein, so erhält man einfach:

$$z = \frac{\varepsilon + 2 + (\varepsilon - 1) \cdot \nu}{(n^2 + 2) + (n^2 - 1) \cdot \nu}. \tag{10b}$$

Der Einfluß der Assoziation zeigt sich also nur darin, daß der Faktor z etwas abgeändert wird, der charakteristische Verlauf der Dispersion und Absorption bleibt erhalten.

Vergleich der abgeänderten Formeln mit den Beobachtungen.

Zum Vergleich der Beobachtungen mit der Theorie brauchen wir die Werte von Dipolmoment und Brechungsindex. Eine kritische Betrachtung der Tabellen von Dipolmomenten zeigt, daß ihre Bestimmung mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. möglich ist, ferner sind sie für die oben angeführten Alkohole nicht sehr verschieden voneinander, für unsere größenordnungsmäßigen Berechnungen mag es also genügen, wenn wir für die Alkohole denselben Wert $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$ und für Wasser den Wert $\mu = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$ annehmen. Für den Brechungsindex setzen wir für die Alkohole: $n^2 = 1{,}9$ und für Wasser: $n^2 = 1{,}75$. Eine genauere Angabe scheint für unsere Rechnungen überflüssig. Es erübrigt sich die Berücksichtigung der Atompolarisation, von der wir wissen, daß sie klein ist. Wir kommen also mit sehr

wenigen Daten, die aus Messungen an den nicht-assoziierten Substanzen (Gasen) gewonnen sind, aus.

1. Molekularpolarisation und Temperaturabhängigkeit der D.-K. In Fig. 1 sind in den Kurven B, P, $Ä$ und W die gemessenen Werte $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\varrho}\cdot T\cdot 10^{-3}$ für Butyl-, Propyl-, Äthylalkohol und Wasser als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Geraden B', P', $Ä'$, W' sind entsprechend der Formel (4) berechnet mit $\nu = 0$ nach:

$$\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\varrho}\cdot T\right)_{\text{ber}} = \frac{4\pi}{3}\cdot N\left(\alpha_0 T + \frac{\mu^2}{3k}\right)$$
$$= \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\varrho}\cdot T + \frac{\mu^2}{3k}\cdot\frac{4\pi}{3}\cdot N.$$

Dabei ist bekanntlich $N = \frac{M}{\varrho}\,N' = 6{,}06\cdot 10^{-23}$, M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte. Für n^2 und μ sind die oben angegebenen Werte einzusetzen. Falls die Flüssigkeiten keine Assoziation zeigten, müßten die gemessenen Werte mit den Geraden zusammenfallen. Man sieht,

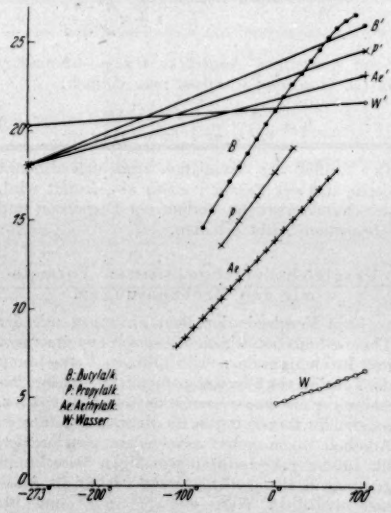


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Polarisation.

daß von einer Übereinstimmung keine Rede sein kann, insbesondere bestehen beim Wasser ganz außerordentlich große Differenzen. Beim Butylalkohol sind die Abweichungen für hohe Temperaturen nur gering. Aus dem Umbiegen der Kurve B ist deutlich zu erkennen, daß mit steigender Temperatur eine Anpassung an die von der Theorie geforderte Gerade B' erfolgt. Je kleiner das Molekulargewicht, d. h. je größer die Zahl der Moleküle in Kubikzentimeter ist,

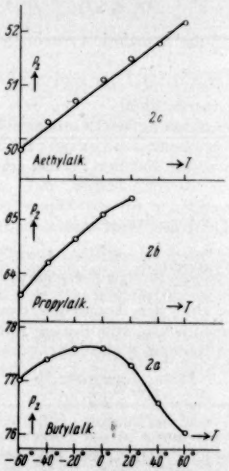


Fig. 2. Molekularpolarisation der Alkohole als Funktion der Temperatur.

um so stärker wird die Assoziation. Man erkennt diese Zusammenhänge gut bei der Betrachtung der Kurven Fig. 2a—c, die die Abhängigkeit der Molekularpolarisation P der Alkohole von der Temperatur darstellen. Der Krümmung des oberen Teils der Kurve B in Fig. 1 entspricht der Abfall in der Kurve Fig. 2a für Butylalkohol. Beim Propyl- und Äthylalkohol wächst hingegen die Molekularpolarisation noch mit der Temperatur, beim Propylalkohol Fig. 2b ist die Tendenz zum Umbiegen aber bereits sehr gut zu sehen.

Mit Hilfe von (4) berechnen wir nun ν aus:

$$\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\varrho}\cdot T\right)_{\text{beob.}} = \frac{\frac{4\pi}{3}N\alpha T}{1-\nu\cdot\frac{\varrho}{M}\frac{4\pi}{3}N\alpha};$$

indem wir setzen:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}, \qquad \alpha_0 = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\varrho}.$$

Für $T = 293^0$ erhalten wir dann:

$$\nu_B = -0{,}07 \approx 0, \quad \nu_P = -0{,}21 \approx -0{,}2,$$
$$\nu_Ä = -0{,}37 \approx -0{,}4, \quad \nu_W = -0{,}78 \approx -0{,}8.$$

Die Werte von ν für verschiedene Temperaturen[1]) sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.

Werte von ν für verschiedene Temperaturen.

Tabs. =	173	213	253	293	333	373
Butylalkohol	—	— 0,29	— 0,18	— 0,07	+ 0,00	—
Propylalkohol	—	— 0,40	— 0,30	— 0,21	—	—
Äthylalkohol	— 0,55	— 0,52	— 0,44	— 0,37	— 0,28	—
Wasser	—	—	—	— 0,78	— 0,74	— 0,67

2. Feldstärkeabhängigkeit der D.-K. In der Tabelle II sind berechnete[2]) und beobachtete Werte der relativen Änderungen der D.-K. zusammengestellt.

Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen auch an zahlreichen anderen Stoffen[1]) läßt sich folgender Satz aussprechen: In stark assoziierten Dipolflüssigkeiten ist die Abnahme der D.-K. mit der elektrischen Feldstärke stets kleiner, als man nach der Dipoltheorie erwarten sollte; die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung ist umso größer, je größer die Assoziation ist. Dieses Ergebnis paßt gut zu unseren bisherigen Betrachtungen und den aus der Temperaturabhängigkeit berechneten ν-Werten, die negatives Vorzeichen haben. Nach Formel (6) läßt sich ν ebenfalls berechnen aus der Gleichung:

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)_{\text{beob.}} \Big/ \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)_{\text{ber.}} = \left[1 + \nu \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right]^4.$$

Man erhält dann die Werte der Spalte 3 der Tabelle II, denen in Spalte 4 die aus der Molekularpolarisation berechneten gegenübergestellt sind[2]). Man sieht, daß die Werte der Spalten 3 und 4 auch zahlenmäßig so gut miteinander übereinstimmen, wie man bei den rohen Betrachtungsweisen eben erwarten kann.

Tabelle II.

(E = Feldstärke in e. s. e.)

Flüssigkeit	$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ ber.	$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ beob.	ν Feldstärke	ν Molek. pol.	Mittel
Butylalkohol	$0{,}9 \times 10^{-7} \cdot E^2$	$1{,}0 \times 10^{-7} \cdot E^2$	+0,03	−0,07	0,0
Propylalkohol	$1{,}4 \times 10^{-7} \cdot E^2$	$0{,}3 \times 10^{-7} \cdot E^2$	−0,35	−0,21	−0,3
Äthylalkohol	$2{,}4 \times 10^{-7} \cdot E^2$	$0{,}25 \times 10^{-7} \cdot E^2$	−0,46	−0,37	−0,4
Wasser	$3{,}4 \times 10^{-7} \cdot E^2$	$0{,}11 \times 10^{-7} \cdot E^2$	−0,88	−0,78	−0,83

3. Frequenzabhängigkeit der D.-K. Nach den vorangegangenen Ausführungen bewirkt die Assoziation lediglich eine Änderung des Faktors z. Berechnen wir diesen Faktor für unsere Beispiele, so erhalten wir die Werte der Tabelle III, in der außerdem die Größen z_0 (z für $\nu = 0$) angegeben sind.

Tabelle III.

Flüssigkeit	ν	z	z_0	z/z_0
Butylalkohol	0,0	$z =$	z_0	1
Propylalkohol	−0,3	4,9	6,1	0,80
Äthylalkohol	−0,4	5,1	7,2	0,71
Wasser	−0,83	5,3	21,9	0.24

1) Da die Beobachtungen sich in ziemlich großen Intervallen durch Geraden

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\varrho}T\right)_{\text{beob.}} = \not{p} + q \cdot T$$

darstellen lassen, kann man für ν auch die Temperaturabhängigkeit formelmäßig angeben. Die Größe $\frac{4\pi}{3} N a \cdot T$ hat die Form: $r + s \cdot T$ also findet man:

$$\not{p} + q \cdot T = \frac{r + s \cdot T}{1 - \nu \cdot \frac{\varrho}{M} \frac{(r + s \cdot T)}{T}};$$

d. h.: $$\nu = \frac{M}{\varrho} \cdot T \frac{\not{p} - r + (q - s) \cdot T}{(r + s\,T)(\not{p} + q \cdot T)}.$$

2) Die berechneten Werte der Tabelle I unterscheiden sich wesentlich von den früher (Physik. Zeitschr. **30**, 837, 1929) angegebenen. Damals sollte nur gezeigt werden, daß eine Berechnung unter allen Umständen zu große Werte liefert. Darum wurde der Berechnung nicht Formel (6) direkt zugrunde gelegt, sondern es wurde in dieser Formel in Θ_3 nicht der gemessene, sondern der aus der Molekularpolarisation berechnete Wert des Dipolmoments eingesetzt. Dadurch erhält man, wie seinerzeit gezeigt wurde, kleinere Werte, aber auch diese Werte sind den beobachteten gegenüber noch viel zu groß. Darauf kam es aber damals nur an.

1) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **30**, 837, 1929; H. Gundermann, Ann. d. Phys. **6**, 545, 1930.

2) Noch nicht abgeschlossene Versuche über die Temperaturabhängigkeit des Feldstärkeeffekts fügen sich gut in den Rahmen der obigen Ausführungen. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Das Verhältnis z/z_0 ergibt sich infolge $\nu < 0$ stets kleiner als 1. Betrachten wir nun ε' und ε'' als Funktion von $x \cdot z$, so erhalten wir von ν unabhängige Kurven. Die denselben ε' und ε''-Werten entsprechenden x und x_0 hängen miteinander zusammen durch: $xz = x_0 z_0$; x und x_0 sind aber den durch sie bestimmten Frequenzen ω und ω_0 proportional, d. h. es gilt auch die Gleichung: $\omega = \frac{z_0}{z} \cdot \omega_0$. Demnach erhalten wir das Resultat: Infolge von starker Assoziation verschiebt sich die Dispersions- und Absorptionskurve nach der Seite der höheren Frequenzen. In der Tat ist dieses Ergebnis mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung: man betrachte z. B. die Messungen von Mizushima an Glyzerin. Zur Erklärung der Dispersions- und Absorptionskurven Mizushimas würde man nach Debyes Rechnungen[1]) einen zu kleinen Molekülradius, also zu kleines x_0 annehmen müssen, um zu den passenden $x_0 z_0$-Werten zu gelangen. Dasselbe $x_0 z_0 = xz$ können wir aber auch mit großem x erreichen, wenn wir nur z klein genug wählen[2]). Auch Wasser zeigt trotz seiner hohen D.-K. dielektrische Verluste erst bei sehr kurzen Wellen, so daß Mizushima in seinen Versuchen Wasser als verlustfrei annehmen konnte[3]). Für Azeton gelten dieselben Betrachtungen[4]). Man erkennt aber, daß sich Assoziationserscheinungen nur bei sehr starker Assoziation bemerkbar machen werden, wie bei den eben besprochenen Substanzen. Da nämlich der Molekülradius in der dritten Potenz in unsere Formeln eingeht, läßt sich im allgemeinen mit kleinen Abänderungen der Molekülradien dasselbe erreichen wie mit der Einführung des Faktors z/z_0, beispielsweise würde selbst beim Äthylalkohol mit $\nu = 0{,}4$ der Faktor z/z_0 nur dieselbe Wirkung haben wie ein um etwa 10 Proz. größer angenommener Molekülradius.

Quantitative Betrachtungen sind hier also unmöglich. Jedenfalls führt auch in unserem Fall 3 die summarische Berücksichtigung der Assoziation durch den Faktor ν zu plausiblen Ergebnissen, die zu unserer Erfahrung ganz gut passen.

Bemerkungen zum Verhalten von Dipolflüssigkeiten in verdünnten Lösungen einer nichtpolaren Substanz. Man könnte daran denken, in die hier betrachtete Gruppe von Eigenschaften noch die Konzentrationsabhängigkeit der D.-K. von verdünnten Lösungen von Dipolflüssigkeiten mit einzubeziehen. Hier tritt aber meines Erachtens noch der neue, durchaus noch nicht restlos geklärte Einfluß des Lösungsmittels hinzu. Trotz der zahlreichen Arbeiten, in denen für sehr viele Fälle der Nachweis erbracht worden ist, daß in sehr verdünnten Lösungen die Molekularpolarisation

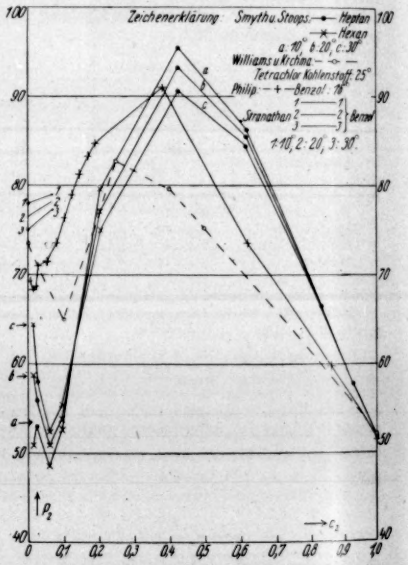


Fig. 3. Polarisation P_2 von Äthylalkohol als Funktion der Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln.

der gelösten Substanz P_2 vom Lösungsmittel unabhängig ist[1]), zeigt sich doch andrerseits, daß der Verlauf der Molekularpolarisation als Funktion der Konzentration sehr stark von der Natur des Lösungsmittels abhängen kann. Auf diese Schwierigkeiten ist schon des öfteren hingewiesen

1) P. Debye, Polare Molekeln S. 117, 1929.

2) Natürlich haben diese Betrachtungen nur qualitativen Charakter, da die für die Formeln Debyes notwendige Voraussetzung, daß die Moleküle sich wie reibende Kugeln verhalten, auch nur eine grobe Annäherung darstellt und außerdem der Zusammenhang zwischen „innerer Reibung" und Assoziation noch vollständig ungeklärt ist. Im übrigen fügt sich Glyzerin gut in die hier entwickelten Betrachtungen ein, beim Spannungseffekt erhält man entsprechend der starken Assoziation sehr große Differenzen.

3) Die zahlreichen Messungen bei cm- und mm-Wellen lassen sich kaum zum Vergleich mit der Theorie heranziehen, da die Ergebnisse noch zu sehr streuen. Man darf nicht vergessen, daß exakte Messungen auf diesem Gebiet außerordentlich schwierig sind.

4) Vgl. J. Malsch, Ann. d. Phys. **12**, 884, 1932.

1) Vgl. hierzu z. B. die Ausführungen von P. Debye, Polare Molekeln, S. 53, Tabelle VII, die sich auf Arbeiten von J. W. Williams beziehen.

worden[1]). Zur Veranschaulichung sind in Fig. 3 die von verschiedenen Beobachtern gemessenen Werte für die Molekularpolarisation P_2 des Äthylalkohols (als gelöste Substanz) als Funktion der Konzentration aufgetragen, als Lösungsmittel wurden benutzt: Benzol (Stranathan[2]), Philip[3]), Tetrachlorkohlenstoff (Williams und Krchma[4])), Heptan und Hexan (Smyth and Stoops[5])). Man erkennt, daß von einer exakten Bestimmung des Dipolmoments aus den Beobachtungen der Molekularpolarisation bei sehr großen Verdünnungen gar keine Rede sein kann. Freilich nimmt der Einfluß der Meßfehler der D.-K. auf die Molekularpolarisation P_2 mit abnehmender Konzentration sehr stark zu, doch ist es ausgeschlossen, die großen Differenzen auf Meßfehler zurückzuführen. Von Stranathan und von Smyth and Stoops liegen Messungen bei verschiedener Temperatur vor (vgl. Fig. 3): während Stranathan bei Lösungen in Benzol die von der Theorie geforderte Abnahme der Polarisation mit steigender Temperatur findet[6]), erhalten Smyth und Stoops im Hexan eine Zunahme. Hier liegen also noch völlig ungeklärte Schwierigkeiten für die Theorie vor. Aus diesen Gründen sollen die Beobachtungen an sehr verdünnten Lösungen in unsere Assoziationsbetrachtungen nicht mit einbezogen werden, wenngleich man andrerseits Betrachtungen an verdünnten Lösungen als die naturgemäßen bezeichnen könnte, da durch stetige Änderung der Konzentration auch eine kontinuierliche Änderung der Assoziation möglich ist.

Betrachten wir nun die Fig. 3 für stärkere Konzentrationen c_2, von rechts nach links, so sehen wir, daß allen Kurven, die natürlich von demselben Punkt ($P_2 = 52$ cm³) ausgehen, der Anstieg und das Maximum gemeinsam ist. Je mehr wir uns dem Zustand $c_2 = 0$ nähern, um so größer wird die Streuung der einzelnen Beobachtungen, um so stärker scheint also der Einfluß des Lösungsmittels zu sein. Mit unserem negativen Faktor ν erscheint der Anstieg von $c_2 = 1$ aus ganz plausibel: abnehmendes c_2 bedeutet abnehmende Assoziation, also auch dem Betrage nach abnehmendes ν und damit nach Formel (4): zunehmendes P_2. Diesen Anstieg findet man in der Regel bei stark assoziierten Flüssigkeiten[1]), er wird durch unsere empirischen Überlegungen erfaßt.

Theoretische Schlußbemerkungen. Die vorangehenden Erörterungen haben gezeigt, daß die Einführung der Zusatzkraft $\frac{4}{3}\pi\nu \cdot \mathfrak{P} = 4\pi s \cdot \mathfrak{P}$ genügt, um eine Reihe der verschiedensten Beobachtungen zu übersehen. Nach H. A. Lorentz ist $4\pi s\mathfrak{P}$ die Kraft, die von den Dipolen innerhalb einer kleinen Kugel um das herausgegriffene Molekül herrührt. Sei $\mathfrak{F}(x, y, z, \vartheta, \varphi)$ die Kraft, die von einem Dipol herrührt, dessen Lage durch die Koordinaten x, y, z; dessen Richtung durch die Winkel ϑ und φ bestimmt ist, und sei ferner $N(x, y, z, \vartheta, \varphi)$ die Zahl dieser Dipole im Volumenelement dv, so ist die Lorentz-Kraft: $\int N \cdot \mathfrak{F}\, dv$, wobei über das ganze Volumen zu integrieren ist, das die Dipole einnehmen können (dessen untere Grenze also durch das Volumen unseres Moleküls gegeben ist). Ist N unabhängig von ϑ und φ, so wird dieses Integral gleich Null. In dieser Deutung würde also unser Resultat besagen, daß die Wechselwirkung der Dipole untereinander eine gewisse Ordnung herstellt (Assoziation). Nach den oben diskutierten Beobachtungen ist nun der Faktor ν, bzw. s, temperaturabhängig: er nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Wärmebewegung die Ordnung zu verhindern sucht. Es liegt nahe, diesen Verhältnissen durch den Ansatz

$$N = N_0 e^{-\frac{U(x_1 y_1 z_1 \vartheta_1 \varphi)}{kT}}$$

gerecht zu werden und im Anschluß an die statistische Mechanik U als potentielle Energie der Dipole zu deuten. Falls $U/k \cdot T$ klein ist, kann man die e-Funktion entwickeln. Die Integration würde dann ergeben:

$$4\pi s \cdot \mathfrak{P} = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \cdots,$$

wobei die Größen C_1, C_2, $C_3 \ldots$, erst durch spezielle Vorstellungen über die Wechselwirkungskräfte auswertbar sein würden (vgl. hierzu die eingangs zitierten theoretischen Arbeiten). Jedoch würden derartige Überlegungen über den Rahmen der hier beabsichtigten rein phänomenologischen Darstellung des Versuchsmaterials hinausgehen.

Zusammenfassung.

Es wird die Temperatur-, Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von verschieden stark assoziierten Dipolflüssigkeiten (Butyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Wasser) an der Hand zahlreicher Messungen ver-

1) Vgl. z. B. den zitierten Bericht von Sack, Ergebnisse **8**, 327, 1929.

2) J. D. Stranathan, Phys. Rev. **31**, 670, 1928.

3) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897.

4) J. W. Williams und T. J. Krchma, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2408, 1927.

5) C. P. Smyth und W. N. Stoops, ebenda **50**, 1883, 1928.

6) Grundsätzliches vgl. P. Debye, Polare Molekeln 1929, § 11 und § 12.

1) Siehe z. B. J. W. Williams und Earl F. Ogg, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 96, 1928.

schiedener Beobachter diskutiert. Die experimentellen Arbeiten ergeben starken Einfluß der Assoziation auf die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit, geringeren Einfluß auf die Frequenzabhängigkeit der D.-K., insbesondere findet man experimentell: 1. Die Abnahme der D.-K. mit der elektrischen Feldstärke bleibt um so mehr hinter der theoretisch zu erwartenden zurück, je größer die Assoziation ist. 2. Das Gebiet der anomalen elektrischen Dispersion und Absorption verschiebt sich um so mehr nach der Seite kürzerer Wellen hin, je stärker die Flüssigkeiten assoziiert sind.

Es wird gezeigt, daß es nicht nur qualitativ, sondern zumindest größenordnungsmäßig auch quantitativ möglich ist, diese infolge von Assoziation auftretenden Anomalien mit Hilfe eines einzigen aus der Molekularpolarisation berechenbaren temperaturabhängigen Faktors zu erfassen. Falls man also Molekularpolarisation, Dipolmoment und optischen Brechungsindex einer Flüssigkeit kennt, kann man sich ein ungefähres Bild von den Abweichungen vom normalen theoretischen Verhalten machen, die infolge von Assoziation im Feldstärke- bzw. Hochfrequenzeffekt eintreten werden.

In den Formeln der Dipoltheorie tritt der Faktor als Korrektionsglied bei der Berechnung des inneren Feldes auf. Eine theoretische Deutung wird zunächst nicht versucht. Indessen scheint die Temperaturabhängigkeit dieses Faktors theoretisch leicht verständlich.

Beobachtungen an verdünnten Lösungen werden am Beispiel des Äthylalkohols besprochen und auf ihre Verwendbarkeit zur Dipolmomentbestimmung und zur Abschätzung des Assoziationseinflusses geprüft. Ferner wird darauf hingewiesen, daß bisher ganz allgemein experimentell ein Ansteigen der Polarisation der gelösten Dipolsubstanz mit abnehmender Konzentration c_2 der gelösten Substanz gefunden wurde, wenn man von der reinen Dipolsubstanz $c_2 = 1$ ausgeht. Auch diese Erscheinung findet in der oben durchgeführten Betrachtungsweise eine plausible Erklärung.

Köln, Institut für theoretische Physik, den 1. III. 1932.

(Eingegangen 10. März 1932.)

Das Dipolmoment des *n*-Propyläthers.

Von L. Meyer und A. Büchner.

R. Sänger und O. Steiger hatten das Dipolmoment μ des *n*-Propyläthers zu $0{,}85 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. bestimmt[1]). Da Methyläther das Moment $\mu = 1{,}29 \cdot 10^{-18}$ e. st. E., Äthyläther $\mu = 1{,}14 \cdot 10^{-18}$ e. st. E.[2]) besitzt, schlossen Sänger und Steiger aus ihrer Messung, daß bei dem Übergang zu höheren Äthern der das Dipolmoment bewirkende Valenzwinkel am Sauerstoff aufgeweitet wird.

Jedoch ist von vielen anderen homologen Reihen bekannt, daß wohl das Moment des Methylderivates etwas herausfällt, daß aber vom Äthylderivat ab alle Glieder annähernd das gleiche Dipolmoment besitzen[3]). Man hat daraus gefolgert, daß die Valenzwinkel in homologen Reihen praktisch konstant bleiben, wie es auch die Stereochemie annimmt. Lediglich die Äther sollten von dieser Regel eine Ausnahme bilden.

Da Fräulein Dr. Gaede und Herr Dr. Clusius im hiesigen Institut den *n*-Propyläther zu reaktionskinetischen Untersuchungen in hohem Reinheitsgrad hergestellt hatten, wurde diese Gelegenheit zu einer Nachprüfung des Momentes dieses Äthers benutzt[4]) [5]).

Das Dipolmoment wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation einer verdünnten Hexanlösung des Äthers bestimmt. Apparatur und Meßmethode entsprach völlig der einer früheren Arbeit[6]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle und in der Figur dargestellt. Es sind angegeben in Spalte 1: Die Celsiustemperatur, Spalte 2: die Dielektrizitätskonstante ε, Spalte 3: das Molvolumen der Lösung, Spalte 4: die Molpolarisation der Lösung, Spalte 5: der Polarisationsanteil des Lösungsmittels, Spalte 6: die Molpolarisation des *n*-Propyläthers.

1) Helvetica Physica Acta II, 136, 1929. Leipziger Vorträge 1929, S. 1.

2) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **51**, 490, 1928. R. Sänger und O. Steiger l. c.

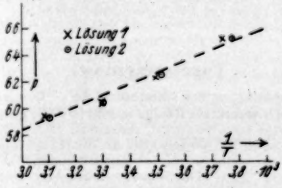
3) Siehe z. B. die Reihen der Alkohole, Ketone und der Alkylchloride. Das etwas abweichende Moment der Methylderivate ist auch nach H. A. Stuart (z. B. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften X, 197, 1931) auf Grund räumlicher Vorstellungen durchaus verständlich.

4) Wir möchten auch an dieser Stelle Fräulein Dr. Gaede und Herrn Privatdozent Dr. K. Clusius für die Überlassung des Äthers unseren besten Dank aussprechen.

5) Der Äther wurde aus Propylalkohol und Benzolmonosulfosäure bei 130° hergestellt, etwa 2 Wochen mit mehrmals erneuertem Natriumdraht gekocht und fraktioniert. Der Siedepunkt betrug 88,7° bei 745 mm Barometerstand.

6) L. Meyer, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **8**, 27, 1930.

t	ε	$\frac{M}{\varrho}$	$\bar{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2	
— 5,6	2,0691	124,41	32,687	26,885	65,2	Lsg. I
+ 13,4	2,0301	127,08	32,482	26,940	62,3	$\gamma_1 = 0{,}9112$
+ 30,2	1,9933	130,03	32,344	26,988	60,4	$\gamma_2 = 0{,}0888$
+ 50,4	1,9575	133,75	32,361	27,080	59,4	
— 8,0	2,0182	123,60	31,319	28,084	65,2	Lsg. II
+ 10,4	1,9828	126,57	31,234	28,136	62,5	$\gamma_1 = 0{,}9515$
+ 29,6	1,9476	129,95	31,194	28,203	60,5	$\gamma_2 = 0{,}0495$
+ 49,1	1,9169	133,44	31,236	28,308	59,3	



Daraus ergibt sich ein Dipolmoment von $1{,}16 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$ e. st. E.[1]). Dieses Moment stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem des Äthyläthers überein. Damit entspricht das Verhalten des Dipolmomentes in der Ätherreihe völlig dem anderer homologer Reihen und zeigt, daß der Sauerstoffwinkel unverändert bleibt.

1) Aus unseren Messungen ergibt sich eine Deformierungspolarisation von 33,5 cm³, die in guter Übereinstimmung mit dem aus der Refraktion ermittelten Wert von 31,7 cm³ ist. Sänger und Steiger geben eine Deformierungspolarisation von 45,5 cm³ an. Damit würde der Ultrarot-Anteil der Polarisation von Propyläther bei Sänger und Steiger den ungewöhnlich hohen Wert von 13,8 cm³, d. h. etwa 44 Proz. der Elektronenpolarisation betragen, während er bei Äthyläther 3,6 cm³ und bei Methyläther 2,3 cm³ beträgt. Nimmt man für Propyläther ein Ultrarotanteil der üblichen Größe von etwa 4 cm³ an, so errechnet sich aus den Werten von Sänger und Steiger ein Dipolmoment $\mu = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$, das recht gut mit dem von uns ermittelten übereinstimmt.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, März 1932.

(Eingegangen 23. März 1932.)

BESPRECHUNGEN.

M. Planck, Positivismus und reale Außenwelt. Vortrag, gehalten am 12. Nov. 1930 im Harnack-Haus der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Kl.-8°. 35 S. Leipzig 1931. Akadem. Verlagsgesellschaft. RM 1.80.

Planck wendet vor allem gegen den Positivismus ein, daß nach ihm die Physik nur die eigenen Erlebnisse kennte und dadurch als Wissenschaft unmöglich wäre. Leider übersieht er, daß der Begriff Erlebnis im Positivismus nicht im psychologischen Sinne verstanden werden darf (vgl. E. Mach). Als unumgängliche Voraussetzung der Physik stellt Pl. die Annahme einer realen Außenwelt im metaphysischen Sinne hin, von der wir stets nur Bilder haben, die einen möglichst engen Zusammenhang zwischen der realen Welt und den sinnlichen Messungserlebnissen herstellen sollen. Hier bemerkt Pl. nicht, daß er eine überflüssige Annahme einführt: die metaphysische Außenwelt ist als Voraussetzung der Physik gar nicht nötig, sondern nur die tatsächliche phänomenologische Außenwelt. Dann entscheidet sich Pl. für die strenge Gesetzlichkeit der Welt. Zwischen Erlebnissen ließen sich gewiß immer nur statistische Zusammenhänge aufstellen. Aber jedes Erlebnis resultiere aus vielen Elementarereignissen; die Frage nach ihrem gesetzlichen Verlauf als sinnlos zu erklären, sei aber unbefriedigend, und es stehe nichts im Wege, für sie die strenge Gesetzlichkeit anzunehmen. Pl. rührt damit leise an einen schon öfter ausgesprochenen Gedanken, ohne ihn ganz zu erfassen. Die Frage der Willensfreiheit erklärt er mit vollem Rechte für unabhängig von jeder physikalischen oder biologischen Hypothese. Aber wenn er nun das ganze menschliche Seelenleben als streng kausal determiniert ansieht, jedoch eine Voraussage für den Menschen wegen seiner geringen Einsicht als unmöglich und nur für Gott als möglich betrachtet, so verkennt er ganz, daß das Seelische nicht nur kausale Struktur, sondern auch Ganzheits- und Sinnstruktur aufweist, und daß deshalb eine Voraussage selbst für den göttlichen Geist unmöglich wäre, wenn er nicht eine ganz andere ontologische Möglichkeit dafür hätte. Zu dem ganzen Fragenkomplex vgl. meinen Aufsatz „Die philosophischen Grenzfragen der modernen Physik" (Himmelswelt 1932, 1. und 2. Heft).

Aloys Müller.

F. E. Hoare, A Textbook of Thermodynamics. XII u. 271 S., m. 49 Fig. London 1931. Edward Arnold & Co. Preis sh. 15.—.

Ein kurzgefaßtes Lehrbuch, in dem die Elemente der Thermodynamik erläutert und an ausgewählten Beispielen allgemeiner Wichtigkeit dargestellt werden. Das Buch zeugt von pädagogischem Geschick, vermeidet eine Überwucherung theoretisierenden Textes und kann dem Studenten der Physik einen ersten Eindruck von der umfassenden Anwendbarkeit thermodynamischer Methoden vermitteln. Der Gedankengang der ersten Kapitel ist der klassische und wird in Erörterungen über die thermodynamischen Funktionen zusammengefaßt, mit deren Hilfe die praktisch wichtigsten Gleichgewichtszustände formuliert werden. In besonderen Kapiteln behandelt der Verf.: Gleichgewichte in Gasen, zu deren vollständiger Behandlung das Nernstsche Theorem herangezogen wird, die Gleich-

gewichte in Lösungen, die Anwendungen der Thermodynamik auf elektrische Erscheinungen und auf Strahlungsvorgänge. Zuletzt — in diesem Falle vielleicht auch zu spät — wird in einem Kapitel über die Molwärmen als Funktion der Temperatur die genauere Deutung des Energiegehaltes reiner Stoffe angebahnt. Man vermißt in dem Kapitel über Lösungen die Einführung des überaus nützlichen Begriffes der Aktivität. Die Ausstattung des Buches ist gut. Seine Eigenart dürfte es für manchen Leser als brauchbare Unterrichtung über die thermodynamischen Gedankengänge geeignet erscheinen lassen. Ebert.

M. v. Rohr, Zur Geschichte der Zeissischen Werkstätte bis zum Tode Ernst Abbes. Mit Beiträgen von M. Fischer und A. Köhler. Lex.-8°. VIII u. 120 S. Jena 1930. Selbstverlag. RM 5.—.

Alle Arten von (zum Teil bisher unbekannten) Quellen hat M. v. Rohr herangezogen, um ein getreues Bild der Geschichte der Werkstätte zu erhalten. Er will sie mit Abbes Augen sehen. Das hindert ihn nicht, sondern treibt ihn dazu an, die eigentliche Bedeutung von Carl Zeiss, nämlich „die Fähigkeit, für ein klar erkanntes Ziel Jahre hindurch selber zu arbeiten und Opfer zu bringen, geeignete Kräfte zur Hilfe heranzuziehen und mit den bedeutendsten in ein wirkliches Freundschaftsverhältnis zu treten", in ein helles Licht zu rücken. Darin liegt eine Besonderheit dieser Darstellung. Die zweite besteht in der Schilderung von Abbe als Industriellem. Ein eigener Beitrag von M. Fischer berichtet darüber und stellt vor allem das Neue der Carl-Zeiss-Stiftung gegenüber Verbiegungen deutlich heraus. Die dritte Besonderheit ist die möglichst sorgfältige Schilderung der älteren Geschichte. — Das Buch enthält 47 Abbildungen und bringt als Anlagen einige alte Preisverzeichnisse der Werkstätte und einen zum 100. Geburtstag von Carl Zeiss erschienenen Aufsatz von Piltz im Jenaer Volksblatt. Das Verzeichnis der literarischen Quellen umfaßt 47 Nummern. Das Buch stellt einen Sonderabdruck aus dem 1. Band der Forschungen zur Geschichte der Optik dar (Beilagenhefte zur Zeitschr. f. Instrumentenkunde). Aloys Müller.

W. Wilson, F. R. S. Theoretical Physics, Vol. I. Mechanics and heat. X, 332 S., mit 80 Abb. London. Methuen & Co. Ltd. sh 25/—.

Mit einem mathematischen Abschnitt über Vektoren und Tensoren, der Grundlegung der Dynamik und ihrer Anwendung auf Punkte, starre Körper und Kontinua, der Behandlung der kinetischen Gastheorie, statistischen Mechanik und Thermodynamik gibt der Band eine knappe Übersicht über die Gebiete der klassischen Theorie der Materie. Ein zweiter Band soll die klassische Theorie des elektromagnetischen Feldes, ein dritter die moderne theoretische Physik behandeln. Das Buch ist für Studenten geschrieben. Das Grundsätzliche wird sorgfältig behandelt, die Sprache ist einfach und verständlich. Bei der geringen Seitenzahl (der Umfang des Buches kommt vom dicken Papier) können natürlich nur wenige und nur die einfachsten Beispiele behandelt werden. Es erscheint fraglich, ob der Leser aus der arg kurzen Darstellung der Gibbsschen statistischen Mechanik und einiger thermodynamischer Überlegungen (thermodyn. Potentiale, Gleichgewichte) die Tragweite erkennen kann. F. Hund.

Berichtigung

zur Arbeit von H. A. Stuart und Max Weiß, „Über eine optische Methode zur Bestimmung von Dampfdichten", Physik. Zeitschr. **33**, 303, 1932.

„Infolge eines Versehens des Verlages sind die Zahlen von Formeln, Anmerkungen und Zitaten verwechselt worden. Die auf Seite 303 zweite Spalte aufgeführte Formel muß natürlich lauten:

$$\varrho = \alpha p + \beta p^2.$$

Die auf derselben Seite falsch numerierten Zitate sind sinngemäß so zuzuordnen: Zur Anmerkung[1]) in der Tabelle gehört das Zitat 2) der ersten Spalte unten, zur Anmerkung[2]) in der ersten Spalte gehört das Zitat 1) in der zweiten Spalte unten."

Tagesereignisse.

Röntgentagung des Ausschusses 60 — Deutsche Gesellschaft für technische Röntgenkunde (DGTR) beim DVM. Am 19. Mai 1932 findet im Anschluß an die Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft die Hauptversammlung des Ausschusses 60 — DGTR beim DVM — in Münster statt. Die wissenschaftlichen Verhandlungen sehen eine Vortragsreihe über „Moderne Probleme der Röntgenphysik (Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie, röntgenspektroskopische Forschung) und Röntgentechnik" (Röhrentechnik, technische Anwendungen und Radiographie mit extrem harten Röntgenstrahlen und mit γ-Strahlen) vor. Einzelheiten bei der Geschäftsstelle des DVM, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Deutschen Technischen Hochschule Prag Ing. Dr. techn. Paul Kubelka für Physikalische Chemie, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Albert Wassermann für organische Chemie.

Ernannt: Der Oberst und Abteilungsleiter im Reichswehrministerium in Berlin Dr. Karl Becker zum Honorarprofessor für Ballistik an der Technischen Hochschule Berlin, der Privatdozent für angewandte Physik an der Universität Greifswald Dr. Hermann Backhaus zum ord. Professor für Theoretische Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. Herbert Funk zum a. o. Professor für anorganische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Universität Münster Dr. Heinrich Kraut zum a. o. Professor für Chemie ebenda.

In den Ruhestand: Der Direktor der Reichsanstalt für Erdbebenforschung Geh. Regierungsrat Professor Dr. Oskar Hecker in Jena.

Ehrung: Der frühere Professor am Physikalischen Staatslaboratorium Hamburg Dr. Bernhard Walter wurde zum korrespondierenden Mitglied der Deutschen Röntgengesellschaft gewählt.

Gestorben: Der Chefchemiker bei der Firma Carl Zeiss Jena Dr. M. Herschkowitsch, Feldmarschalleutnant i. R. Dr. Arthur Freiherr von Hübl (Fachmann auf dem Gebiete der Photographie und des Jods und Verfasser zahlreicher Bücher darüber) in Wien, der Erdölforscher Professor Dr. M. A. Rakusin in Moskau.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.